



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

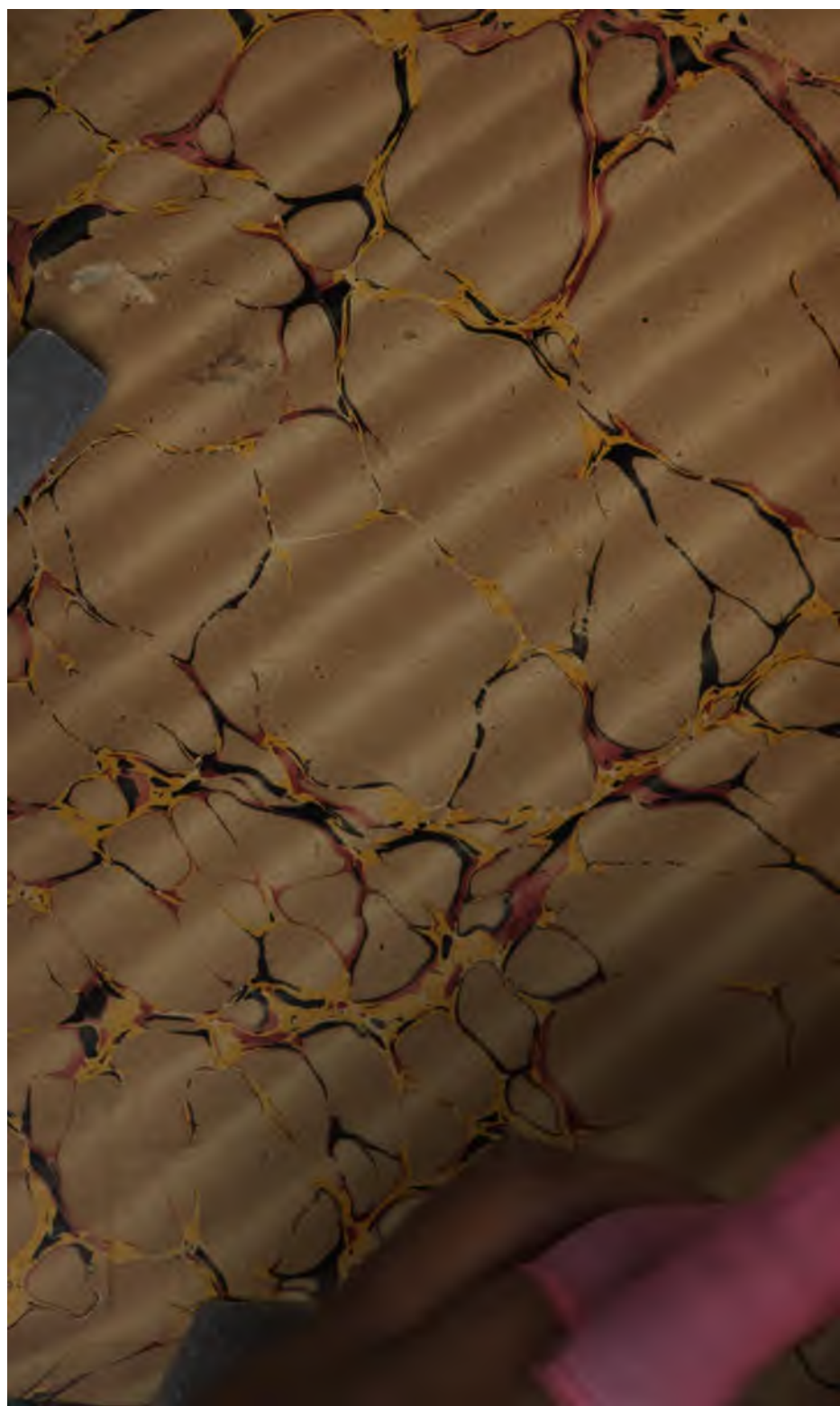
Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

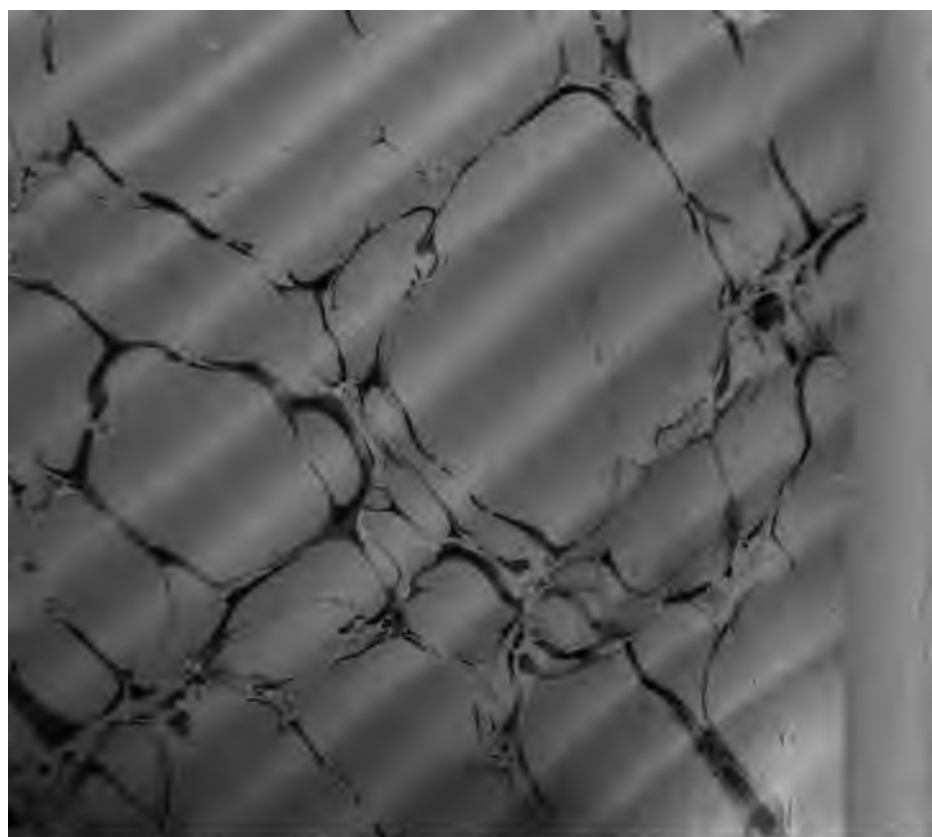
Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

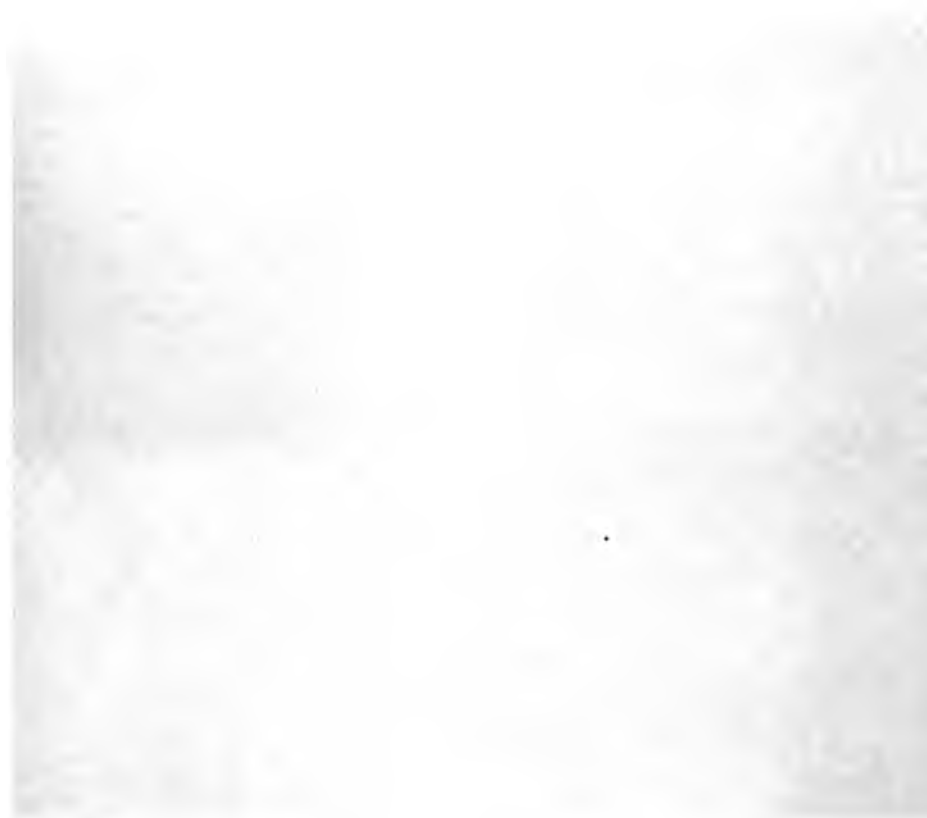
À propos du service Google Recherche de Livres

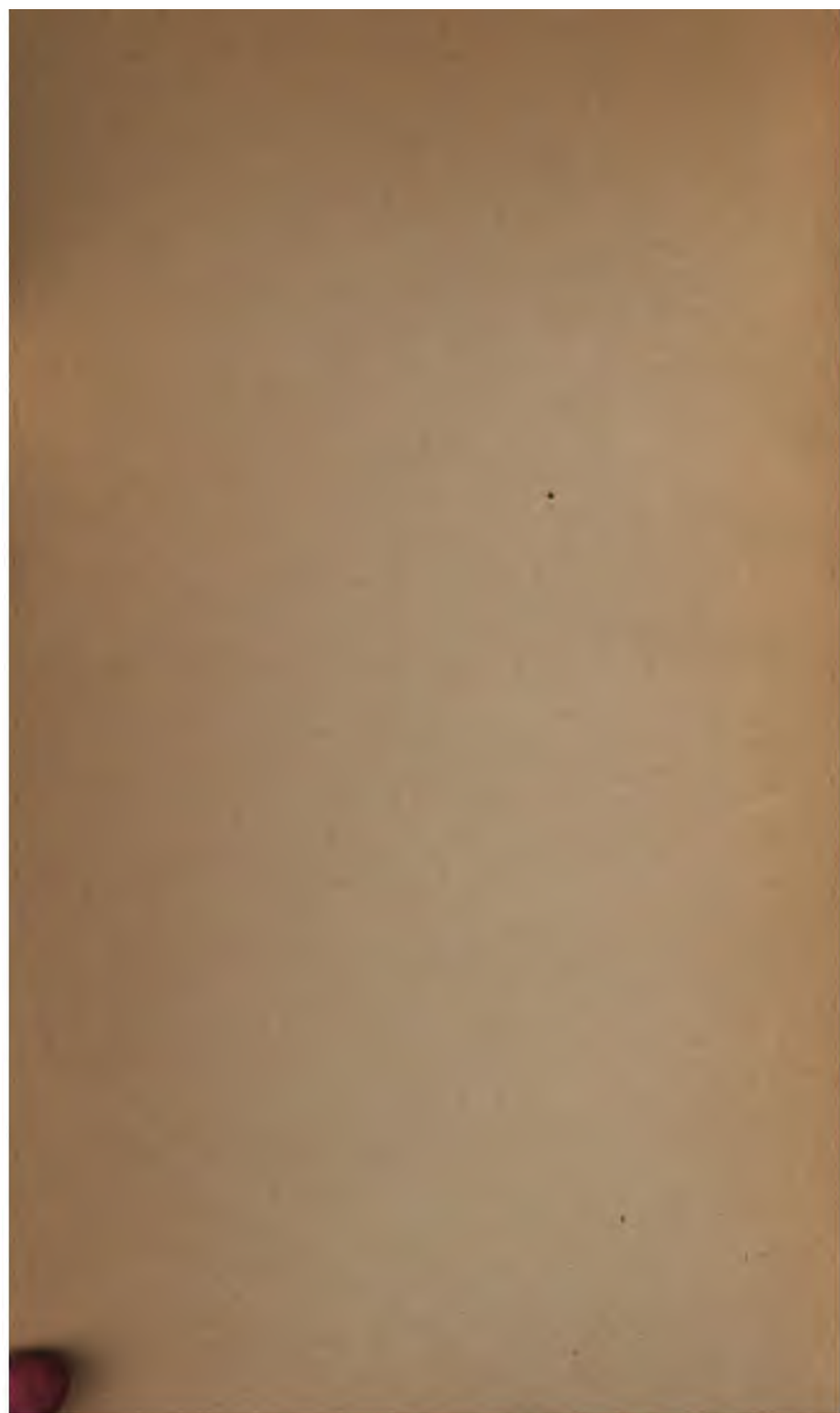
En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>





1





BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
— XVIII —

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS.

Abaissement moléculaire	ab. mol.
Acide	ac.
Densité	D _{0°} .
Densité à 10°.	D _{10°} .
Point d'ébullition	Eb.
Point d'ébullition à la pression de 750 ^{mm}	Eb. 750.
Expérience (en tête)	Exp.
Point de fusion	F.
Insoluble.	ins.
Soluble	sol.
Pouvoir rotatoire.	p. rot.
Préparation (en tête)	Prép.
Pression.	H.
Température.	T.
Pour cent	0/0.
Pour mille.	0/00.
Cristal, cristaux	crist.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison moléculaire.	comb. moléc.
Eau bouillante.	eau bouil.
Bain-marie.	B.-M.
Gramme	gr.
Liquide, liqueur	liq.
Mètre	m.
Millimètre	mm.
Précipité.	ppté.
Parties.	p.
Solution aqueuse.	sol. aq.
Solution alcoolique.	sol. alcool.
Valeur du pouvoir rotatoire	α_p, α_j .
Au-dessus de 100°.	> 100°.
Au-dessous de 100°.	< 100°.

7

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. A. BÉHAL, CH. FRIEDEL, A. GAUTIER, H. MOISSAN, A. VERNEUIL, G. WYROUBOFF.

COLLABORATEURS :

MM. P. ADAM, E. BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX,
A. CORVISTY, M. DELACRE, A. DESGREZ, DUTOIT, J. DUPONT,
FERNBACH, P. FREUNDLER, G. JAUBERT, HÉBERT, LAMBLINH, LESPIEAU,
F. REVERDIN, O. SAINT-PIERRE, TH. SCHNEIDER, L. SIMON, A. VALEUR, VÈZES,
ED. WILLM.

Secrétaire de la Rédaction : M. A. BÉHAL.

ANNÉE 1897

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XVIII.

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain.

1897

LIBRARY OF THE LELAND STANFORD JR. UNIVERSITY.

a.39031

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LES OUVRAGES EXTRAITS.

MAR 5 1900

Comptes rendus de l'Académie des sciences.	C. R.
Annales de Chimie et de Physique	Ann. Chim. Phys.
Journal de Pharmacie et de Chimie.	Journ. de Ph. et de Ch.
Bulletin de la Société française de minéralogie	Bull. Soc. min.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	R. tr. ch. P.-B.
Archives néerlandaises	Arch. néerl.
Bulletinul Societatii de Stiinta.	Bull. Soc. sci.
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. . . .	D. ch. G.
Annalen der Chemie und Pharmacie.	Lieb. Ann. Ch.
Monatshefte für Chemie	Mon. f. Ch.
Journal für praktische Chemie	Journ. f. prakt. Ch.
Journal de la Société physico-chimique russe . . Journ.	Soc. phys. chim. R.
Zeitschrift für physiologische Chemie.	Zeit. phys. Ch.
Zeitschrift für physikalische Chemie.	Zeit. physik. Ch.
Zeitschrift für analytische Chemie.	Zeit. anal. Ch.
Zeitschrift für anorganische Chemie.	Zeit. anorg. Ch.
Zeitschrift für angewandte Chemie	Zeit. ang. Ch.
Archiv der Pharmacie	Arch. d. Pharm.
Dinglers polytechnisches Journal.	Ding. J.
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	Z. f. Kr.
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleon- tologie.	N. J. f. Min.
Tschermak's mineralogische und petrographische Mit- theilungen.	Tsch. min. Mitt.
Chemische Industrie.	Chem. Ind.
Journal of chemical Society.	Chem. Soc.
The journal of the American chem. Society.	Am. chem. Soc.
Chemical News	Chem. News.
American chemical Journal.	Am. chem. Journ.
American Journal of science	Am. J. of. sc.
Society of chemical Industry.	Soc. chem. Ind.
Gazzetta chimica italiana.	Gazz. chim. ital.
Atti della reale Accademia dei Lincei	Lincei.
La riforma chimica	Rif. chim.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

ANALYSE DES TRAVAUX ÉTRANGERS.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur une disposition commode des fioles jaugées ; W. WISLICENUS (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2442). — L'auteur fait remarquer que la disposition du goulot des fioles jaugées, proposée récemment par M. Biltz (*ibid.*, p. 2082), et consistant en une dilatation du col au-dessus du trait, avait déjà été indiquée depuis assez longtemps par Pflüger (*Arch. f. Physiol.*, t. 36, p. 101). Lui-même, depuis plusieurs années, avant d'avoir connaissance de la note de Pflüger, faisait usage de fioles semblables, par exemple de fioles de 1 litre, dont le col porte une dilatation comprise entre deux traits indiquant respectivement 1000 et 1100 centimètres cubes. L. BOURGEOIS.

Sur la température de certaines flammes ; W. N. HARTLEY (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 844). — Il est très difficile de mesurer la température *maxima* d'une flamme, car l'objet servant à évaluer la température doit avoir les dimensions les plus réduites. H. Davy, puis Faraday, avaient observé la possibilité de fondre un fil de platine très fin sur la flamme d'une chandelle ou d'une bougie. Il est certain que la flamme d'une bougie renferme des points qui sont portés à une très haute température ; on y fond aisément une feuille d'or, soit au voisinage de la courbure de la mèche, soit à la pointe extérieure. On peut même, comme l'avait fait Faraday, fondre un fil de platine, à la condition qu'il soit extrêmement fin (fil de 0^{mm}.008, fabriqué par le procédé de Wollaston), ce qui

indique une température d'au moins 1775°. Enfin l'étude spectroscopique de la zone extérieure peu éclairante montre les raies de la vapeur du carbone, qui ne peuvent apparaître qu'à de très hautes températures.

On pourrait objecter que, si le platine peut fondre à la flamme d'une bougie, c'est qu'il s'est produit un carbure de platine plus fusible que le métal pur. L'auteur a levé cette objection en fondant à l'aide d'un courant électrique un certain fil de platine et mesurant la longueur maxima pour laquelle la fusion se produisait. Répétant l'expérience sur le même fil de platine, préalablement noirci et dépoli par un séjour d'un quart d'heure au sein d'une flamme carburée, il a trouvé cette fois exactement la même longueur pour la fusion commençante. Carburé ou non, le platine fond donc sensiblement à la même température.

On peut encore fondre un fil de platine de 0^{mm},024 de diamètre sur des flammes d'hydrogène, de cyanogène ou d'oxyde de carbone.

L. BOURGEOIS.

Sur l'électrolyse des sels et des bases en présence d'ammoniaque; S. M. LOSANITSCH et M. Z. JOVITSCHITSCH (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2436). — Lorsqu'on opère l'électrolyse d'une solution d'ammoniaque dans l'appareil de Holmann en présence de chlorure de sodium, on recueille un volume d'azote qui est toujours inférieur au tiers du volume de l'hydrogène. Les auteurs ont répété l'expérience en faisant usage d'une électrode négative en platine et d'une électrode positive formée d'un crayon de graphite. Ils ont toujours trouvé, pour 3 volumes d'hydrogène, au plus 0,9 volume d'azote (au lieu de 1 vol.). On constate, au voisinage du pôle positif, la réaction des hypochlorites et la présence du chlorure d'azote (la baguette de graphite détone par calcination); on n'a observé la formation ni d'azotates, ni d'azotites, ni de chlorates. Il est possible que le chlore mis en liberté, rencontrant au pôle positif de l'ammoniaque, engendre d'abord de l'hypochlorite d'ammonium, lequel fournit ensuite du chlorure d'azote.

L'élévation de la température et la concentration diminuent la proportion des produits secondaires; l'électrolyse d'une solution faible d'ammoniaque, effectuée dans un appareil chauffé à 100°, fournit exactement 1 volume d'azote pour 3 volumes d'hydrogène; il ne se fait pas d'hypochlorites.

L'électrolyse de l'ammoniaque, en présence de bromure ou d'iodure de potassium, fournit de même des hypobromites et hypoiodites, ainsi qu'une sensible quantité d'iodure d'azote (pas de

bromure d'azote). Avec les fluorures alcalins, il ne se fait pas de produits secondaires ; on constate cependant un déficit sur l'azote. Le fluor s'unit sans doute aux électrodes.

Si l'on électrolyse de l'ammoniaque en présence de potasse, ou encore de sulfate de potassium, on observe aussi un déficit en azote ; ce gaz est accompagné d'un peu d'oxygène et il s'engendre des azotites au pôle positif.

Il en est de même si l'on électrolyse une solution étendue d'ammoniaque pure (les solutions concentrées sont difficiles à électrolyser).

L'électrolyse de l'acide chlorhydrique, en présence d'acide sulfurique étendu, ne donne que du chlore au pôle positif.

L. BOURGEOIS.

Sur l'anhydride azoteux gazeux ; PORSCHEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 512). — Le mémoire commence par un historique complet des travaux qui ont été faits sur l'acide azoteux, depuis Gay-Lussac jusqu'à ce jour ; on y trouve l'examen critique des résultats contradictoires auxquels sont arrivés les divers savants qui se sont occupés de ce sujet.

Dans le but d'établir si l'anhydride azoteux existe à l'état de vapeur ou bien s'il est complètement dissocié dans ces conditions, l'auteur a exécuté de nombreuses et délicates expériences, pour lesquelles il a dû imaginer plusieurs appareils et dispositifs spéciaux ; pour la description de ces appareils, je renverrai au mémoire original. Porschef s'est d'abord appliqué à obtenir aussi purs que possible les corps dont il devait faire usage. J'indiquerai seulement la préparation des composés oxygénés de l'azote.

L'oxyde azotique AzO ne peut être purifié complètement au moyen du sulfate ferreux, la solution de ce dernier saturée de AzO , dégage toujours une quantité plus ou moins grande d'azote et d'oxyde azoteux Az_2O ; l'auteur s'est arrêté finalement au procédé indiqué par Emich (*Abh. d. Ak. d. Wiss. Wien.*, 18 février 1892), en remplaçant toutefois l'azotite de sodium par les cristaux des chambres de plomb : de l'acide sulfurique concentré additionné de 500 de cristaux était contenu dans un flacon d'Erlenmeyer à large base ; on y versait du mercure de façon à couvrir le fond et le gaz se dégageait pendant une heure ou deux, d'une façon régulière, à la température ordinaire, pourvu qu'on eût soin d'agiter le mercure de temps à autre pour en renouveler la surface ; il était desséché complètement par son passage dans deux flacons contenant de l'acide sulfurique.

Le peroxyde d'azote obtenu par la décomposition de l'azotate de plomb, contenant toujours de l'anhydride ou de l'acide azotique, l'auteur employait pour le préparer la méthode de Cundall : il mettait dans un ballon d'un litre 315 grammes d'acide azotique fumant (densité 1,5), 150 grammes d'acide sulfurique concentré et 250 grammes d'anhydride arsénieux grossièrement broyé ; les vapeurs passaient sur de l'anhydride arsénieux chauffé et sur de l'anhydride phosphorique.

L'anhydride azoteux était préparé en faisant tomber de l'eau goutte à goutte sur des cristaux des chambres de plomb contenus dans un flacon à deux tubulures ; les vapeurs étaient desséchées par de l'anhydride phosphorique, puis condensées au moyen d'un mélange réfrigérant. Parfois l'auteur préparait encore l'anhydride azoteux par l'union directe de l'oxygène et de l'oxyde azotique ou par la dissolution de ce dernier dans le peroxyde d'azote.

L'analyse des produits nitreux absorbés par l'acide sulfurique concentré se faisait par le dosage de l'azote total au moyen du nitromètre de Lunge et par la détermination, au moyen du permanganate, de l'oxygène nécessaire pour amener ces produits nitreux à l'état d'acide azotique. L'oxyde azotique contenu dans les produits gazeux se dosait aussi avec le permanganate.

Dans une première série d'expériences, l'auteur fait agir l'oxygène sur un excès d'oxyde azotique ; les gaz avaient été mesurés avec précision ; les produits nitreux formés sont absorbés par de l'acide sulfurique concentré contenu dans un tube de verre placé dans le vase où se fait la réaction ; on brise le tube pour mettre l'acide en contact avec les produits de la réaction. L'analyse de l'acide sulfurique nitreux et des gaz non absorbés, montre que la totalité de l'oxygène est entrée en réaction et se retrouve quantitativement dans l'acide sulfurique nitreux, contrairement à ce que Lunge avait trouvé dans une expérience analogue (*Chem. Soc.*, t. 47, p. 465). Ce fait ne peut s'expliquer que par l'une des trois hypothèses suivantes :

1° Dans les conditions de la réaction, il ne se forme pas d'anhydride azoteux gazeux ;

2° L'anhydride Az^2O^3 est instable en présence de l'oxygène ;

3° L'action de l'acide sulfurique employé serait la même sur Az^2O^3 ou sur un simple mélange de AzO et Az^2O^4 .

Pour décider entre ces trois suppositions, l'auteur a exécuté une série d'expériences pour étudier l'action de l'acide sulfurique sur le mélange d'oxyde azotique et de peroxyde d'azote. Si l'on admet que les vapeurs de l'anhydride azoteux ne sont qu'un simple mé-

lange de AzO et AzO^2 (ou Az^2O^4), l'acide sulfurique devra donner avec Az^2O^4 une molécule de sulfate acide de nitrosyle et une molécule d'acide azotique (réaction démontrée par Lunge); mais alors il reste à déterminer l'action sur l'oxyde azotique de l'acide sulfurique contenant de l'acide azotique (on sait que SO^4H^+ pur n'absorbe pas AzO). L'expérience montre que l'oxyde azotique n'est absorbé par l'acide sulfurique qu'autant que celui-ci contient de l'acide azotique; dans ce cas, la vitesse de l'absorption est la même que celle des produits de l'action d'un excès d'oxyde azotique sur l'oxygène.

La seule conclusion qu'on puisse tirer des expériences précédentes, c'est que l'anhydride azoteux gazeux, s'il existe réellement, se comporte vis-à-vis de l'acide sulfurique comme un mélange de AzO et de AzO^2 .

Par une autre série d'expériences, l'auteur démontre que les vapeurs produites par l'ébullition de l'anhydride azoteux sont totalement transformées en peroxyde d'azote par un excès d'oxygène.

Hasenbach a observé (*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 4, p. 1) que, si l'on refroidit un mélange de AzO et AzO^2 , on n'obtient de l'anhydride azoteux, que dans le cas où le mélange gazeux a d'abord été chauffé, ce qui indiquerait que Az^2O^3 peut exister à une température élevée; comme ce fait paraît peu probable, l'auteur, au moyen d'un dispositif ingénieux, a cherché la variation de pression qui se produit lorsqu'on mélange AzO et AzO^2 , et il a trouvé que cette variation est nulle à la température ordinaire comme aux températures élevées; les deux gaz, dans ces conditions, ne se combinent donc pas, au moins en proportion appréciable. Pour ce qui est de leur action réciproque à basse température, Ramsay avait observé (*Chem. Soc.*, t. 57, p. 590) que le peroxyde d'azote liquide dissout très peu d'oxyde azotique, une proportion correspondant à la formation de 3,542 0/0 de Az^2O^3 seulement; mais Ramsay n'avait tenu compte que de la condensation de AzO et pas du tout de l'évaporation de AzO^2 ; au contraire, dans des expériences faites avec soin, l'auteur a trouvé une absorption de AzO beaucoup plus considérable, correspondant à une proportion de 87,36 0/0 de Az^2O^3 dans le liquide. Il en résulte donc: 1° que l'oxyde azotique se dissout très bien dans le peroxyde d'azote à -21° ; 2° que l'observation de Hasenbach est inexacte, car, par refroidissement, le mélange des deux gaz donne de l'anhydride azoteux sans avoir été préalablement chauffé.

Il est à remarquer aussi que l'anhydride azoteux (presque exempt de Az^2O^4) ainsi obtenu, conservé en tube scellé, est bleu foncé

dans le mélange réfrigérant; mais qu'il prend une teinte vert clair en arrivant à la température ordinaire, ce qui semble prouver que, même en tube scellé, la décomposition de Az^2O^3 liquide est déjà notable.

Pour déterminer la densité de la vapeur de l'anhydride azoteux, on introduisait dans un ballon un tube scellé contenant le corps à l'état liquide, puis on scellait le col du ballon. Au moyen d'une tubulure supplémentaire, se divisant en deux branches, munies d'un robinet à trois voies à leur jonction, on faisait le vide dans le ballon, après l'avoir rempli de gaz carbonique. L'appareil étant chauffé au bain-marie, on brisait le tube contenant le liquide nitreux, et, établissant la communication avec une sorte de manomètre, on mesurait la pression de la vapeur. Le poids du liquide étant connu, ainsi que le volume du ballon, on en déduisait la densité de la vapeur. Toutes les corrections nécessaires ont été faites.

Mais l'anhydride employé est toujours mélangé d'une quantité plus ou moins grande de peroxyde d'azote; on en déterminait la proportion en absorbant les vapeurs par de l'acide sulfurique (additionné d'acide azotique, afin d'absorber AzO dans le cas où ce corps y serait en quantité plus grande que celle qui correspond à Az^2O^3) et faisant l'analyse de cet acide nitreux, comme il a été dit plus haut.

Dans une expérience, la proportion trouvée était

Az^2O^3	75.98 %
$(AzO^2 + Az^2O^4)$	24.02

En supposant que tout Az^2O^3 est décomposé en AzO et AzO^2 , il y a :

AzO	30.005 %
$(AzO^2 + Az^2O^4)$	69.995

La pression dans le ballon ayant été trouvée de $302^{mm},5$ à la température de $17^{\circ},45$, on a calculé que celle de l'oxyde azotique est $164^{mm},91$; celle du peroxyde d'azote est par conséquent $137^{mm},6$. Pour calculer la densité de la vapeur du peroxyde dans les conditions indiquées de température et de pression, l'auteur emploie la formule de Gibbs :

$$\log \frac{1,589 (D - 1,589)}{(3,178 - D)^2} = \frac{3118,6}{t + 273} + \log p - 12,451,$$

où D est la densité de vapeur (rapportée à l'air); t la température

= 17°,45), p , la pression du peroxyde = 137^{mm},6; il obtient $D = 2,456$, et, par rapport à $H = 1$, $D = 29,3$.

D'autre part, la densité calculée d'après les données de l'expérience est $D = 27,4$.

Si l'on admettait, au contraire, que Az^2O^3 n'est pas décomposé, on trouverait, d'après l'expérience, que la densité du peroxyde est $D = 37,4$.

La différence que l'on observe entre la densité résultant de l'expérience et celle donnée par la formule de Gibbs doit provenir principalement des constantes de la formule, constantes déduites des expériences effectuées par S. C. Deville et Troost entre les températures de 27° et 154°.

La mesure de la densité de vapeur prouve ainsi que l'anhydride azoteux à l'état de vapeur est, sinon totalement, au moins presque totalement, décomposé en oxyde azotique et peroxyde d'azote.

Les conclusions qui résultent de ce travail sont :

1° AzO^2 ne se combine pas à AzO entre 27°,3 et 100°, ou du moins la proportion combinée est extrêmement faible;

2° AzO et Az^2O^4 s'unissent à — 21° pour donner de l'anhydride azoteux presque pur; ce dernier se décompose d'une façon sensible, même à l'état liquide, en arrivant à la température ordinaire;

3° Les produits de l'action de l'oxygène sur un excès de AzO (action dans laquelle il devrait se former Az^2O^3 gazeux), se comportent, vis-à-vis de l'acide sulfurique, comme un mélange d'oxygène et de AzO ;

4° Les vapeurs produites par l'évaporation de l'anhydride azoteux se transforment totalement en peroxyde d'azote par l'action de l'oxygène;

5° La vapeur de l'anhydride azoteux occupe le même volume que le mélange de AzO avec AzO^2 (ou Az^2O^4) qui a fourni l'anhydride liquide.

Ce travail a été publié après la mort de l'auteur. A. CORVISY.

Sur la composition des cryohydrates des sels haloïdes; F. FLAVITSKY et E. LUBARSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 425). — Les auteurs ont appliqué la méthode des mélanges réfrigérants à la détermination de la composition des cryohydrates d'un certain nombre de sels haloïdes, méthode qu'ils considèrent comme préférable à celle du refroidissement. Dans un tableau

comparatif, ils donnent leurs résultats ainsi que ceux que Guthrie a obtenus par une autre méthode; dans beaucoup de cas, les différences sont très faibles; dans quelques autres, elles sont assez notables. Voir les nombres dans le mémoire original.

A. CORVSY.

Sur la nature des cryohydrates; F. FLAVITSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 426). — L'action réciproque des matières solides composant les mélanges réfrigérants, action qui donne naissance à des produits liquides, se présente comme un phénomène chimique produit par ces faibles affinités qu'on désigne parfois sous le nom d'affinités résiduelles. Sous leur influence, il ne peut se former que des combinaisons peu typiques, dans lesquelles les propriétés des composants n'ont été que peu modifiées; aussi a-t-on souvent attribué la production des cryohydrates à des forces purement physiques. Mais l'étude attentive de la formation de ces composés nous démontre que c'est un phénomène chimique. Les propriétés des corps réagissants ont été modifiées, les deux matières solides passent à l'état liquide et prennent une température bien déterminée, indépendante de leur température initiale. Ceci ne s'explique que par la formation d'un nouveau corps fusible à une température déterminée.

Si l'on considère que les réactions des mélanges réfrigérants sont endothermiques, on comprendra que les produits doivent être peu stables et se décomposeront généralement par la fusion. Il en résulte que la température du mélange différera plus ou moins de celle de fusion de l'hydrate; elle sera d'autant plus élevée que l'hydrate sera moins stable, se décomposera davantage; en même temps croîtra la différence de composition du cryohydrate obtenu et de l'hydrate aux dépens duquel il se forme, la solution mère séparée par ce dernier hydrate lors de sa décomposition doit augmenter la proportion d'eau dans l'hydrate fondu. Ceci concorde avec la règle de Guthrie, que la température de formation d'un cryohydrate est d'autant plus basse qu'il contient moins d'eau. D'après cela, on comprend pourquoi les cryohydrates des chlorures alcalins contiennent plus d'eau que ceux des bromures et ceux-ci plus que ceux des iodures, tandis que, à juger d'après la stabilité des hydrates cristallisés, l'affinité pour l'eau varierait dans l'ordre inverse. Les cryohydrates, dans la plupart des cas, doivent être des hydrates saturés mélangés d'une plus ou moins grande quantité de la solution mère qui se forme dans leur décomposition.

A. CORVSY.

Action réciproque de la neige et des hydrates des sels halogénés de lithium ; A. BOGORODSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 428). — Les expériences furent faites par la méthode de Flavitsky ; on a étudié les hydrates $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Les rapports des poids de neige et de sel étaient tels que pour une molécule de sel anhydre il y eût de 7 à 10 molécules d'eau. Le tableau suivant donne les plus basses températures obtenues et la composition des solutions qui s'écoulent à ces températures :

$\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	donne à	-62°	une solution de composition	$\text{LiCl} \cdot 7,7\text{H}_2\text{O}$.
$\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	— 59	—	$\text{LiBr} \cdot 8,6\text{H}_2\text{O}$.
$\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	— 68	—	$\text{LiI} \cdot 8,3\text{H}_2\text{O}$.

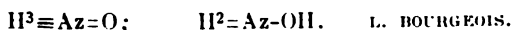
On remarquera la similitude de composition des hydrates liquides ainsi que le voisinage de leurs températures de formation. Il est à noter, toutefois, que ces températures ne sont pas rigoureuses, car elles ont été mesurées avec un thermomètre à alcool dont les indications n'étaient pas corrigées.

A. CORVISY.

Sur l'oxydation par l'hydroxylamine ; F. HABER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2444). — L'hydroxylamine oxyde nettement l'hydrate ferreux sous forme d'émulsion alcaline ou de solution ammoniacale, et le transforme en hydrate ferrique ; elle est alors réduite à l'état d'ammoniaque. La réaction se produit même à froid au bout d'un certain temps. L'hydrazine réagit de la même manière, mais elle se distingue de l'hydroxylamine en ce qu'elle ne réduit pas, comme cette dernière, les sels de cuivre.

On peut, par une expérience de cours, montrer le pouvoir à la fois oxydant et réducteur de l'hydroxylamine vis à vis des sels de fer, suivant que la liqueur est alcaline ou acide. On précipite par la potasse une solution de sulfate ferreux, on ajoute du chlorhydrate d'hydroxylamine, on chauffe ; le précipité passe au jaune rouille. Si alors on acidule et qu'on ajoute encore du chlorhydrate d'hydroxylamine, on voit réapparaître la couleur des sels ferreux.

Le pouvoir oxydant de l'hydroxylamine en liqueur alcaline peut être rapproché de celui des azotites et hypoazotites. Il est possible que l'hydroxylamine subisse dans ces conditions une transformation tautomérique exprimée par les formules



Sur le schiste vert de Llanberis (pays de Galles) ; J. H. COSTE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2450). — Ce schiste provient du nord du Pays

de Galles, dans les environs du Snowdon, et constitue une ardoise très estimée. Il renferme 85 0/0 de matière inattaquable à l'acide chlorhydrique bouillant, formée de silice et de silicate d'aluminium. Voir dans le mémoire original l'analyse détaillée. L. BOURGEOIS.

Sur le dosage volumétrique de l'anhydride carbonique ; W. H. SYMONS et F. R. STEPHENS (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 869). — Les auteurs font d'abord un exposé critique des méthodes proposées pour le dosage en volume de l'anhydride carbonique contenu dans l'atmosphère et décrivent ensuite avec grands détails le procédé suivant que nous nous bornerons à résumer brièvement.

Les échantillons d'air sont prélevés à l'aide de ballons de 0,5-3 litres, munis d'un bout de fort tube en caoutchouc; ces ballons sont purgés d'air par un jet de vapeur d'eau issu d'une chaudière chargée d'eau distillée. On les bouche alors et, par refroidissement, le vide humide s'y produit. L'échantillon d'air ayant été prélevé, on introduit dans le ballon un volume connu d'une solution alcaline titrée (les auteurs recommandent particulièrement une dissolution de chlorure de baryum dans une lessive de soude), et l'on agit pour absorber l'anhydride carbonique. Ces opérations doivent se faire dans une atmosphère bien exempte d'anhydride carbonique ; voir dans le mémoire original la figure de l'appareil proposé.

L'acide carbonique absorbé est ensuite titré dans le ballon lui-même en mesurant l'alcali resté à l'état caustique, à l'aide d'une solution titrée d'acide acétique avec la phénol-phtaléine comme indicateur.

Les auteurs recommandent pour la mesure des volumes de liquides ou de gaz, de faire usage, au lieu de burettes cylindriques graduées, de tubes portant une série d'ampoules de capacités égales, séparées par des étranglements où se trouvent les traits.

L. BOURGEOIS.

CHIMIE ORGANIQUE

Action de l'amalgame d'aluminium sur les alcools; V. TISTCHENKO et A. DIAKONOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 412). — L'amalgame d'aluminium n'enlève pas seulement les dernières traces d'eau, comme l'ont montré Wislicenus et Kaufmann (*Bull.*, t. 14, p. 1025 et 1350), mais il réagit sur les alcools eux-mêmes, en formant des alcoolates qui, par leurs propriétés, sont tout à fait semblables à ceux décrits par Gladstone et Tribe (*Chem. Soc.*, 1881, p. 1).

En chauffant au bain-marie les alcools avec l'amalgame d'aluminium, les auteurs ont jusqu'ici obtenu les alcoolates suivants :

	TEMPÉRATURE de fusion.	TEMPÉRATURE d'ébullition.	Al ² O ³ trouvé par l'analyse.	Al ² O ³ exigé par la théorie pour :
Méthylque.....	Ne fond pas	Ne distille pas, se décompose par la chaleur.	43.67 %	Al(CH ₃ O) ³ .. 42.50 %
Éthylque.....	132-136°	207-209° à 12mm	32.14	Al C ² H ₅ O ³ .. 31.47
Propylque normal....	99-105°	263-264° "	26.21	Al C ³ H ₇ O ³ .. 25.00
Isobutylque.....	210-212°	250-253° "	21.17	Al C ⁴ H ₉ O ³ .. 20.73

Ces alcoolates brûlent à l'air avec une flamme brillante; ils absorbent l'humidité en perdant de l'alcool.

Les auteurs continuent leur travail; ils se proposent d'étudier l'action de l'amalgame d'aluminium sur les alcools secondaires et tertiaires et aussi l'action des amalgames de quelques autres métaux.

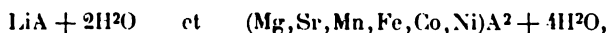
Au sujet de cette communication, Konovalof rappelle ses recherches sur le même sujet (*Bull.*, t. 16, p. 1610), recherches qu'il continue encore et qui lui ont fourni de nouvelles observations : l'alcoolate d'aluminium se forme non seulement par l'action de l'amalgame sur l'alcool anhydre, mais encore sur l'alcool contenant des quantités d'eau appréciables; dans ce cas, il est en lames transparentes, semblables à des pellicules de collodion. L'alcoolate d'aluminium, comme l'avaient observé Gladstone et Tribe, se forme encore par l'action sur l'alcool de l'aluminium non

amalgamé, si l'on ajoute de l'iodure d'aluminium. Comme les alcoolates se décomposent facilement par l'eau, leur formation par l'action de l'amalgame sur les alcools n'est possible qu'autant que la quantité d'eau mélangée à ceux-ci ne dépasse pas une certaine limite; au delà de cette limite, la réaction se produit aux dépens de l'eau.

A. CORVISY.

Action réciproque de l'acide acétique cristallisé et de la glace; F. FLAVITSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 424). — Grimaux a montré que le mélange d'acide acétique et d'eau qui a la plus basse température de solidification a la composition $C^2H^4O^2.2H^2O$; le cryohydrate représenté par cette formule se forme vers -24° . L'auteur a cherché à vérifier ce fait par la méthode des mélanges réfrigérants. Pour cela, le mélange de glace et d'acide cristallisé était placé dans un flacon renversé dont le fond était enlevé; le goulot était fermé par un bouchon au-dessus duquel était une couche de coton de verre; le bouchon était percé d'un petit trou pour laisser écouler le liquide; l'appareil était enveloppé d'ouate pour le préserver de la chaleur extérieure.

Le mélange en parties égales d'acide $C^2H^4O^2$ et de glace ou de neige a donné un refroidissement allant à -27° (au lieu de -24° trouvé par Grimaux) et le liquide qui s'écoule contient alors 58,4 0/0 de $C^2H^4O^2$. Les mélanges à 61,2 0/0 et 65 0/0 de $C^2H^4O^2$ ont donné des portions liquides qui, à -27° , titrent 58,9 0/0 et 59 0/0 de $C^2H^4O^2$. Le mélange à 58,5 0/0 de $C^2H^4O^2$ se distingue par la constance de la température -27° , et par la constance de la composition des liquides qui s'écoulent; celle-ci, déterminée sur quatre portions différentes a toujours été 58,8 0/0 de $C^2H^4O^2$; telle doit être, par conséquent, la composition du produit de l'action réciproque de l'acide acétique cristallisé et de la glace sèche; elle est différente de celle de l'hydrate $C^2H^4O^2.2H^2O$, qui renferme 62,5 0/0 de $C^2H^4O^2$. Cependant l'hydrate à 2 molécules d'eau est celui que l'on trouve le plus souvent chez les acétates :



et il paraît probable qu'il existe aussi pour l'acide acétique; sa formation expliquerait la réaction de l'acide acétique cristallisé et de la glace. La différence de composition de l'hydrate obtenu par l'auteur et de l'hydrate $C^2H^4O^2.2H^2O$ montre seulement que ce dernier appartient à la catégorie des hydrates qui se décomposent par la fusion.

L'affinité de l'acide acétique pour l'eau se manifeste encore dans son action sur les hydrates salins. Ainsi, avec le sulfate de sodium à 10 molécules d'eau, l'acide acétique cristallisé forme un mélange réfrigérant qui, à $4^{\circ}, 9-5^{\circ}, 5$ donne une solution contenant 83-80,5 0/0 de $C^2H^4O^2$. Un mélange de 3 parties de $C^2H^4O^2$ et de $Na^2SO^4 \cdot 10H^2O$ a donné un résidu solide de composition $Na^2SO^4 \cdot 7H^2O$. L'acide acétique peut donc enlever $3H^2O$ au sulfate de sodium, probablement pour former un hydrate à une molécule d'eau. On pourrait expliquer par l'existence de l'hydrate $C^2H^4O^2 \cdot H^2O$ dans le voisinage de 0° , l'écart que l'on trouve entre la loi de Raoult et l'abaissement du point de congélation de solutions très étendues d'acide acétique.

L'auteur étudiera de même l'acide formique par la méthode des mélanges réfrigérants.

A. CORVISY.

Étude sur les groupes des acides succiniques et glutariques;
K. AUWERS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 292, p. 132 à 243). — I. ACIDES DICARBONÉS ALIPHATIQUES $C^2H^2O^4$ (p. 134 à 159). — Dans ce chapitre, l'auteur rappelle les connaissances que l'on possède sur ces acides, dont 20 sont connus sur 24 que prévoit la théorie, y compris les isomères stéréochimiques. Les sources sont indiquées en détail et nous devons nous borner à reproduire le tableau dressé par l'auteur et rappelant les points de fusion des divers termes et leur conductibilité électrique K.

NOM DE L'ACIDE.	FORMULE.	POINT de fusion.	K.
1. n-Butylmalonique.....	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}^2\text{H})^2$	101-5	0,103
2. Isobutylmalonique.....	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CO}^2\text{H})^2$	107*	0,090
3. Butylmalonique secondaire.....	$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}^2 \end{array} > \text{CH}.\text{CH}(\text{CO}^2\text{H})^2$	76*	"
4. Butylmalonique tertiaire.....	$\text{CH}_3^2\text{C}.\text{CH}(\text{CO}^2\text{H})^2$	Inconnu.	
5. Méthyl-n-propylmalonique.....	$\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}^2 \end{array} > \text{C}=(\text{CO}^2\text{H})^2$	106-107*	"
6. Méthyl-i-propylmalonique.....	$(\text{CH}_3^2\text{CH} > \text{C}=(\text{CO}^2\text{H})^2$	vers 124*	"
7. Diéthylmalonique.....	$\text{C}^2\text{H}_5^2.\text{C}=(\text{CO}^2\text{H})^2$	125*	0,74
8. n-Propylsuccinique.....	$\text{C}^2\text{H}_5^2.\text{CH}.\text{CO}^2\text{H}$	92*	0,0088
9. i-Propylsuccinique (1).....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3^2.\text{CO}^2\text{H} \\ \\ \text{CH}^2 \end{array} > \text{CH}.\text{CH}.\text{CO}^2\text{H}$	114*	0,0075
10. Méthyléthylsuccin. asym.....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3^2.\text{C}^2\text{H}_5.\text{C}.\text{CO}^2\text{H} \\ \\ \text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H} \end{array}$	"	"
11. Méthyléthylsuccin. sym. à (1).....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3^2.\text{CH}.\text{CO}^2\text{H} \\ \\ \text{C}^2\text{H}_5^2.\text{CH}.\text{CO}^2\text{H} \end{array}$	179-180*	0,0207
12. Méthyléthylsuccin. sym. n (1).....	—	89-85-98* ±	0,0201 ou 0,0098 ?
13. Triméthylsuccin. 2.....	$(\text{CH}_3^2)^2=\text{C}.\text{CO}^2\text{H}$	151-152*	0,0304
14. α-Éthylglutarique (1).....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3^2.\text{CH}.\text{CO}^2\text{H} \\ \\ \text{C}^2\text{H}_5^2.\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2 \end{array}$	60*5	0,00585
15. β-Éthylglutarique (1).....	$\begin{array}{c} \text{CH}^2-\text{CH}-\text{CH}^2 \\ \quad \\ \text{CO}^2\text{H} \quad \text{C}^2\text{H}_5^2 \quad \text{CO}^2\text{H} \end{array}$	66-67*	"
16. αα-diméthylsuccin. asym. (3).....	$\begin{array}{c} \text{CH}_3^2.\text{C}.\text{CH}^2.\text{CH}^2 \\ \quad \\ \text{CO}^2\text{H} \quad \text{CO}^2\text{H} \end{array}$	83-5-85*	"
17. ββ-diméthylglutar. (4).....	$\begin{array}{c} \text{CH}^2-\text{C}-\text{CH}^2 \\ \quad \\ \text{CO}^2\text{H} \quad (\text{CH}_3^2) \quad \text{CO}^2\text{H} \end{array}$	100-101*	0,02103
18. αα ₁ -Diméthylglutar. sym. à (5).....	$\text{CH}_3^2.\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}.\text{CH}^2$	140-141*	0,00393
19. αα ₂ -Diméthylglutar. sym. n (5).....	$\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \quad \text{CO}^2\text{H} \\ \quad \\ \text{CH}^2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}^2 \end{array}$	127-128*	0,0034
20. αβ-Diméthylglutar. à.....	$\text{CH}_3^2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}^2$	Inconnus.	
21. αβ-Diméthylglutar. n.....	$\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \quad \text{CH}^2 \quad \text{CO}^2\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{CH}^2.\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2 \end{array}$		
22. α-Méthyladipique.....	$\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \quad \text{CO}^2\text{H} \\ \quad \\ \text{CH}^2-\text{CH}-\text{CH}^2.\text{CH}^2 \end{array}$	64*	"
23. β-Méthyladipique (1).....	$\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \quad \text{CH}^2 \quad \text{CO}^2\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2 \end{array}$	51...95*	0,00104
24. Pimélique.....	$(\text{CH}_3^2)^2.\text{CO}^2\text{H}^2$	105-106*	0,00318

(1) Anhydride liquide.

(2) Anhydride fusible à 38-39°.

(3) Anhydride fusible à 38-39°.

(4) Anhydride fusible à 124°.

(5) Anhydride fusible à 94-95°.

Suit une discussion sur l'acide *isopimélique* que MM. Hell et Schaad, puis MM. Bischoff et Jaunsnicker ont obtenu à l'aide du dicyanure d'amylène; cet acide fond à 104° et commence à perdre de l'eau à 135° (H. et Sch.); à 150° (B. et J.). Cette déshydratation tend à rattacher cet acide à la série succinique. Comme il diffère des acides $C^7H^{12}O^4$ connus, MM. Bischoff et Hell ont conclu qu'il constitue l'acide méthyléthylsuccinique encore inconnu (n° 10 du tableau). Pour démontrer ce fait, l'auteur, avec M. Schlosser, a cherché à obtenir cet acide synthétiquement en préparant d'abord l'acide tri-

carboné $\begin{array}{c} CH^3 \\ C^2H^3 \end{array} > C.CO^2H$ par l'action de l'éther sodomalonique $CH(CO^2H)^3$

sur l'éther α -bromométhyléthylacétique. L'acide dicarboné dérivé de cet acide par perte de CO^2 , après une purification très laborieuse, fondait à 102-103° et ne différait en réalité de l'acide de Hell et Schaad que par la conductibilité électrique, soit 0,0248 au lieu de 0,0089. L'auteur estime que l'acide obtenu n'était pas homogène, en raison de la réaction complexe qui peut se produire entre l'éther sodomalonique et l'éther bromométhylé, de sorte que l'acide obtenu peut être mélangé des deux acides α et β diméthylglutarique.

L'auteur s'est efforcé de trouver un procédé pour séparer les dérivés succiniques des dérivés glutariques, mais sans y parvenir suffisamment. Les dérivés aniliques des acides succiniques perdent plus facilement de l'eau que les dérivés glutariques, mais la différence n'est pas assez tranchée pour arriver à une séparation nette. La distillation avec de l'eau chargée d'acide sulfurique les distingue plus nettement. En général, les dérivés succiniques se volatilisent en plus grande quantité que les dérivés glutariques. C'est ce qui a lieu pour l'acide en question, qui est donc bien un dérivé succinique.

II. VOLATILITÉ DES ACIDES SUCCINIQUES ET GLUTARIQUES AVEC LA VAPEUR D'EAU; AUWERS et SCHLOSSER (p. 159-162) — Les expériences entreprises avec divers dérivés alcoylés succiniques et glutariques consistaient à opérer sur 0^{cc},200 d'acide dissous dans 10 centimètres cubes d'eau ou dans 5 centimètres cubes d'eau avec 5 centimètres cubes SO^4H^2 , ou encore dans 3^{cc},5 d'eau et 6^{cc},5 SO^4H^2 , et à les traiter par un courant de vapeur d'eau d'intensité constante, jusqu'à ce qu'on ait recueilli 50 centimètres cubes d'eau qu'on titrait alors alcalimétriquement. Voici les résultats obtenus (acide distillé avec 50 centimètres cubes d'eau):

	0gr, 2 d'acide avec 10 ^{cc} d'eau.	0gr, 2 d'acide avec 5 ^{cc} d'eau et 5 ^{cc} SO ⁴ H ² .	0gr, 2 d'acide avec 3 ^{cc} , 5 d'eau et 6 ^{cc} , 5 SO ⁴ H ² .
	mgr	mgr	mgr
Acide succinique	0,60	0,77	0,77
— méthylsuccinique	0,13	1,19	2,11
— diméthylsuccinique sym. A.....	0,15	3,65	5,53
— diméthylsuccinique sym. A.....	0,73	18,62	30,66
— diméthylsuccinique asym.	0,88	9,86	21,45
— méthyléthylsuccinique asym.....	»	»	39,20
— diisopropylsuccinique.....	11,42	27,21	30,90
— triméthylsuccinique.....	4,48	80,46	108,7
— tétraméthylsuccinique.....	32,89	111,4	141,4
— diméthylglutarique sym. A.....	»	1,84	4,40
— diméthylglutarique sym. A.....	»	1,20	1,84
— triméthylglutarique.....	»	9,57	8,70
— camphorique.....	0,20	5,00	4,50

Ces expériences montrent : 1° que l'addition d'acide sulfurique facilite la volatilisation par la vapeur d'eau ; 2° que l'accumulation de groupes méthyliques dans un acide augmente la volatilité et que la position de ces groupes ne paraît pas être sans influence ; 3° que les acides succiniques alcoylés sont notablement plus volatils que les dérivés glutariques.

III. ACIDES SUCCINIQUES SUBSTITUÉS. SUR L'ACIDE DIISOPROPYLSUCCINIQUE SYMÉTRIQUE ; AUWERS et F. SCHLOSSER (p. 162 à 175). — Par l'action de l'argent moléculaire sur l'éther α -bromo-isovalérannique, MM. Hell et Mayer ont obtenu, après saponification des produits supérieurs, deux acides cristallisés C¹⁰H¹⁸O⁴, ainsi qu'un acide non volatil, fusible à 199-200°, qu'ils ont pensé être un acide

tétraméthyladipique
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{CO}_2\text{H} \quad (\text{CH}_3)_2 \quad (\text{CH}_3)_2 \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$
 . Quant aux acides

cristallisés, ils pouvaient constituer les deux isomères stéréochimiques de l'acide symétrique
$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2 = \text{CH} - \text{CH} . \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ (\text{CH}_3)_2 = \text{CH} - \text{CH} . \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$
 . En répétant

cette expérience, les auteurs n'ont pas obtenu l'acide fixé, mais bien l'acide diisopropylsuccinique symétrique, mais avec un point de fusion plus élevé, soit vers 180° au lieu de 167-168°. Mais ils n'ont pu en observer *qu'une seule modification*. Les tentatives pour doubler cet acide ou pour lui faire éprouver une modification isomérique sont restées sans résultat. L'acide qu'ils ont obtenu cristallise dans l'eau chaude ou dans l'alcool faible en aiguilles ou prismes groupés concentriquement, peu solubles dans le ben-

zène, à peu près insolubles dans la ligroïne. 100 parties d'eau à 15° en dissolvent 0,25 parties. Sa conductibilité électrique est 5 ou 6 fois plus forte que celle des autres dérivés alcoylés de l'acide succinique, soit $K=0,8$ (au lieu de 0,0556 à 0,0551). Il faudrait en conclure avec M. Oswald, que les deux groupes CO^2H y sont particulièrement rapprochés, ce qui concorde avec la facilité que possède cet acide de fournir son anhydride, ainsi qu'avec la stabilité de ce dernier. Il est à remarquer pourtant que l'acide tétraméthylsuccinique fournit de même un anhydride très stable, quoique sa valeur pour K ne dépasse pas 0,0320. L'anhydride obtenu par l'action du chlorure d'acétyle, est une huile incolore, distillant à 255-257°, solidifiable par un mélange réfrigérant. L'imide $\text{C}^{16}\text{H}^{17}\text{AzO}^2$ a été préparée en chauffant le sel d'ammonium à 230-240°. Elle cristallise dans la ligroïne en prismes limpides fusibles à 62°. La *phénylimide* $\text{C}^{16}\text{H}^{21}\text{AzO}^2$, obtenue par l'action de l'aniline sur l'anhydride, cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 95-96°, un peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans le chloroforme, le benzène, la ligroïne. L'anilide-acide est en aiguilles blanches, fusibles à 179-180°.

La *crésylimide (para)* cristallise en prismes brillants, fusibles à 113-115°. L'acide *p.-toluidique* fond à 172-173°. La β -*naphtylimide* $\text{C}^{20}\text{H}^{23}\text{AzO}^2$ est en aiguilles incolores, fusibles à 126°. L'acide δ -*naphtalidique* fond à 126°. Le brome s'est montré sans action sur l'acide diisopropylsuccinique.

SUR L'ACIDE TÉTRAMÉTHYLSUCCINIQUE; AUWERS, Th. SCHIFFER et F. SCHLOSSER (p. 175-182). — Cet acide est analogue à l'acide diisopropylsuccinique par sa facilité à fournir l'anhydride; néanmoins, tandis que ce dernier fournit l'anhydride par l'action de l'eau seule à 200°, l'acide tétraméthylé exige l'intervention de HCl ou de SO^4H^2 . En outre, l'anhydride tétraméthylé s'hydrate lentement par l'eau bouillante, tandis que l'anhydride diisopropylsuccinique résiste à cette action. Par contre, l'acide tétraméthylé fournit plus facilement d'autres anhydro-dérivés, notamment des *imides*.

La phénylimide, déjà décrite par Auwers et Gardner, fond à 88°. La *p.-crésylimide* $\text{C}^{15}\text{H}^{19}\text{AzO}^2$ fond à 90° et la β -*naphtylimide* à 152°. Le dérivé fourni par la *benzidine*, en solution benzénique au bain-marie, cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunâtres, fusibles à 196° et renfermant

$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)^2-\text{C}-\text{CO} \\ (\text{CH}_3)^2-\text{C}-\text{CO} \end{array} \rangle \text{Az}-(\text{C}^6\text{H}^4)^2-\text{AzH}^2.$$

Le dérivé fourni par l'*o.-phénylènediamine* $(\text{CH}_3)^4\text{C}^2(\text{CO})^2=\text{AzC}^6\text{H}^4\text{AzH}^2$ cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 142°, 5-143°.

Éther méthylique acide. — Il a été préparé en saturant par un acide le sel de sodium obtenu par l'action de 1 atome Na sur l'anhydride dissous dans le méthanol. Il cristallise dans la ligroïne chaude en lamelles fusibles à 66°, peu solubles dans l'eau froide. L'*éther neutre* $C^6H^{12}(CO^2CH^3)_2$, très soluble dans tous les dissolvants, cristallise dans la ligroïne en prismes fusibles à 31°. L'*éther éthylique acide* est une huile limpide que la distillation dédouble en alcool et anhydride, qui passe à 223°. Les éthers méthyliques sont aisément saponifiés par la potasse, ce qui n'a lieu que difficilement pour les éthers éthyliques (Waldbauer). L'électrolyse du sel de sodium de l'éther monométhylique a fourni une huile distillant en grande partie entre 150 et 160°, dont l'étude est en cours.

ACIDE MÉTHYLÉTHYLSUCCINIQUE ; AUWERS et SCHLOSSER (p. 182-184). — Il a été obtenu à l'aide de l'éther de l'acide tricarboné préparé par l'action du malonate d'éthyle sodé sur l'éther méthyléthylacétique bromé. Purifié par distillation avec la vapeur d'eau et par cristallisation dans la ligroïne, il se présente en prismes fusibles à 102-103° et qui perdent de l'eau à 190-200°. Sa conductibilité électrique est $K = 0,0248$. Traité par la *p*-toluidine, il donne la *p*-toluide qui cristallise en petites aiguilles fusibles à 64-65°.

ACIDE DIMÉTHYLSUCCINIQUE ASYMÉTRIQUE ; AUWERS et SCHLOSSER (p. 184-187). — Cet acide fond à 140-141° (144° d'après M. Béhal). Par la distillation, il fournit l'anhydride qui bout à 224° (pression de 741 mm. ; à 117° sous pression de 29°). Conductibilité électrique : $K = 0,00843$. L'*anilide acide* fond à 189° (185° d'après M. Béhal) ; la *phénylimide*, à 84-86°, comme l'a indiqué M. Béhal. L'*acide p*-toluidique cristallise en aiguilles incolores et fond à 180°. La *crésylimide* fond à 112-113°. L'*acide β*-naphtalidique est en aiguilles soyeuses, fusibles à 181°. La *naphtylimide* fond à 147-148°.

AMINES, ACIDES ET IMIDES DE L'ACIDE SUCCINIQUE ; AUWERS et J. HARGER (p. 187-194). — L'étude de ces dérivés, connus en grande partie par des travaux antérieurs (de Bechi, Sell, Taylor, Michael, Hübner) a été reprise pour les comparer aux dérivés glutariques.

Acide toluidosuccinique. — Aiguilles aplaties, fusibles à 179-180° (157°, de Bechi), solubles dans l'alcool, peu dans le benzène

et dans le chloroforme. La *crésylimidesuccinique* cristallise en aiguilles fusibles à 151° (Sell, etc.).

Toluidosuccinamide $\text{AzH}^3\text{CO} \cdot \text{C}^3\text{H}^4 \cdot \text{COAzHC}^7\text{H}^7$. — Action de l'ammoniaque aqueuse sur la crésylimide; lamelles ou aiguilles nacrées fusibles à 207° (de Bechi a indiqué 148°).

Acide β -naphtalidosuccinique $\text{CO}^3\text{H} \cdot \text{C}^3\text{H}^4 \cdot \text{COAzHC}^{10}\text{H}^7$. — Aiguilles fusibles à 184-185° (190-192° d'après Pellizzari et Matteucci). La *naphtylimide* est en aiguilles fusibles à 183° (180°, P. et M.).

Naphtalidosuccinamide $\text{AzH}^3\text{CO} \cdot \text{C}^3\text{H}^4 \cdot \text{COAzHC}^{10}\text{H}^7$. — Tables nacrées, fusibles à 219°.

Acide o.-nitranilidosuccinique $\text{CO}^3\text{HC}^2\text{H}^4 \cdot \text{COAzHC}^6\text{H}^4 (\text{AzO}^2)$. — Longues aiguilles jaunâtres, fusibles à 192-192°,5, très solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther acétique. L'*o.-nitrophénylsuccinimide* $\text{C}^3\text{H}^4 (\text{CO})^2 \text{AzC}^6\text{H}^4 (\text{AzO}^2)$ cristallise de même et fond à 155-156°. Les dérivés correspondants *para* sont : l'acide nitranilidé, en aiguilles jaune citron; l'imide, en tables orangées fusibles à 203-204° (205-208°, Hübner).

Acide succino-o.-carboxylanilique $\text{CO}^3\text{H} \cdot \text{C}^3\text{H}^4 \cdot \text{AzHC}^6\text{H}^4 \cdot \text{CO}^3\text{H}$. — Obtenu par l'acide anthranilique et l'anhydride succinique, il est en petites tables fusibles à 178°. A une température plus élevée, il fournit un anhydride que l'ammoniaque convertit en *amide* $\text{AzH}^3\text{CO} \cdot \text{C}^3\text{H}^4 \cdot \text{AzHC}^6\text{H}^4 \text{CO}^3\text{H}$, poudre amorphe, fusible à 191°, soluble dans l'alcool, peu dans l'éther.

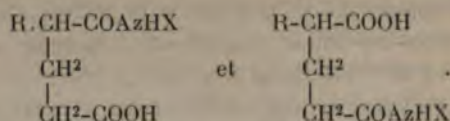
Acide méthylanilidosuccinique $\text{CO}^3\text{H} \cdot \text{C}^3\text{H}^4 \cdot \text{COAzH} \cdot (\text{CH}^3) \text{C}^6\text{H}^5$. — Très soluble dans l'alcool, le benzène, le chloroforme, peu dans l'éther et dans l'eau chaude, il fond à 91-92°,5. La *biméthylanilide* $\text{C}^3\text{H}^4 [\text{COAz}(\text{CH}^3) \text{C}^6\text{H}^5]^2$ cristallise en aiguilles concentriques fusibles à 154,5-155°.

L'*acide éthylanilidosuccinique* fond à 92-93°; la *biéthylanilide* est en aiguilles aplaties, fusibles à 101-101°,5.

L'*acide diphénylaminosuccinique* fond à 116°,5 (119° d'après M. Piutti). La *succinotétraphényldiamide* $\text{C}^3\text{H}^4 [\text{COAz}(\text{C}^6\text{H}^5)^2]^2$ est en cristaux confus, fusibles à 231° (234°, Piutti).

IV. ACIDES GLUTARIQUES SUBSTITUÉS : AMINES ACIDES ET IMIDES. — La caractérisation des acides dicarbonés aliphatiques se fait facilement par les dérivés anilidés et imidés aromatiques, comme l'a montré l'auteur (*Bull.*, t. 14, p. 979). Néanmoins, pour les dérivés de cet ordre des acides glutariques non symétriques, il faut une série de cristallisations pour arriver à un point de fusion constant.

Cette différence tient à la production de deux isomères, répondant aux formules



Pour chaque paire de ces isomères, on obtient la même *imide* par perte d'eau. Si l'on ne remarque pas de semblables isomères pour les acides succiniques asymétriques, c'est que l'asymétrie n'est pas du même ordre (Voir le mémoire original).

SUR LES ACIDES 22,1-DIMÉTHYLGLUTARIQUES SYMÉTRIQUES ; AUWERS et SINGHOF (p. 199-204). — L'auteur a décrit antérieurement avec M. Thorpe une paracrésylimide de cet acide, fusible à 233° (*Bull.* (3), t. 14, p. 979). Les deux acides isomériques fournissent la même imide lorsqu'on les fait bouillir un instant avec 1 molécule de p.-toluidine, puis qu'on distille, ou lorsqu'on fait bouillir l'acide p.-toluidique (obtenu par l'anhydride et la p.-toluidine) sous la pression ordinaire ou qu'on le traite par le chlorure d'acétyle. Seulement le produit obtenu dans ces circonstances fond vers 120° et cristallise soit en prismes, soit en rhombes. Il est soluble dans l'éther, l'acétone, l'acide acétique, le chloroforme ; peu dans l'alcool froid et le benzène, très peu dans la ligroïne. C'est l'imide $\text{C}^{14}\text{H}^{17}\text{AzO}^2$. La crésylimide décrite antérieurement a, au contraire, un poids moléculaire *double*, soit $\text{C}^{28}\text{H}^{34}\text{Az}^2\text{O}^4$ et s'obtient en faisant bouillir la p.-toluide *dans le vide* ; elle fond à 237°, est soluble dans l'acétone, l'alcool chaud, le chloroforme, très peu dans l'éther. L'imide fusible à 120° est transformée par la potasse alcoolique en acide p.-toluidique, tandis que l'imide dimoléculaire résiste à cette action au bain-marie.

Ethers méthylénique et éthylénique. — L'anhydride des deux isomères fournit l'acide maléinoïdique par hydratation, tandis que les sels des métaux bivalents fournissent, par l'action d'un acide, l'isomère primitif. Les auteurs ont recherché si les éthers des radicaux bivalents se comportaient comme les sels. Les éthers méthylénique et éthylénique ont été préparés par l'action de CH^2I^2 , ou de $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$ sur le sel fumaroïdique d'argent. Ils constituent l'un et l'autre une huile jaunâtre que la distillation dans le vide dédouble en anhydride et CH^2O ou $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$. Leur saponification par la potasse alcoolique fournit l'acide fumaroïdique pur.

Acide dioxyméthylglutarique. — M. Zelinsky a obtenu cet

acide, il y a quelques années, et l'a décrit comme cristallisant de l'éther en cristaux tricliniques énantiomorphes et dans l'eau en cristaux tricliniques sans modifications hémiedriques, fusibles à 103-104°. L'auteur, avec MM. Jackson et Kauffmann, ont obtenu le même acide (fusible au-dessous de 100°) à partir de l'anhydride dibromodiméthylglutarique. L'étude cristallographique (Kraatz-Koschlan) a démontré l'identité des deux acides.

ACIDES α , γ -DIÉTHYLGLUTARIQUES SYMÉTRIQUES ; AUWERS et SINGHOF (p. 204-209). — Acides dont le mélange a été obtenu autrefois par M. Dressel. Pour les obtenir on a fait bouillir un mélange de 17^{gr},3 de sodium, de 125 grammes d'éther dicarboxylglutarique et de 125 grammes d'iodure d'éthyle, puis on a saponifié par SO^4H^2 étendu l'éther tétracarboné ainsi obtenu. On arrive ainsi aux acides diméthylglutariques symétriques, que la cristallisation permet de séparer en un acide fusible à 118-119°, cristallisable dans l'eau en petits prismes arborescents, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, très solubles dans l'acétone et dans l'acide acétique ; $K = 0,005342$, et un acide fusible à 76-78°, se déposant des eaux-mères du précédent ($K = 0,00595$) (d'après une communication privée, M. Zelinsky a obtenu les mêmes acides avec les points de fusion 117 et 70 à 80°). L'anhydride de ces acides n'a été obtenu qu'à l'état huileux.

Traité par la p.-toluidine (1 mol.) en solution benzénique, cet anhydride a fourni un acide p.-toluidique, fusible à 179-180°, cristallisable dans le chloroforme. L'acide anilidique fond à 133-134°. Les auteurs ont obtenu une p.-crésylimide ($\text{C}^{16}\text{H}^{21}\text{AzO}^2$) cristallisable dans la ligroïne en rhombes fusibles à 76-82° et une p.-crésylimide dimoléculaire ($\text{C}^{32}\text{H}^{42}\text{Az}_2\text{O}^4$) cristallisable dans le chloroforme en aiguilles fusibles à 176-178°.

Sur l'acide α -MÉTHYLGLUTARIQUE ; AUWERS et A. W. TITHERLEY (p. 209-213). — L'action de l'éther β -iodopropionique sur l'éther méthylmalonique sodé fournit l' α -méthylcarboxylglutarate d'éthyle ($\text{CO}^2\text{C}^3\text{H}^5,^2.\text{C}(\text{CH}^3).\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{C}^3\text{H}^5$, liquide distillant à 164,5-165° (15^{mm} de pression) ; $D = 1,074$.

Cet éther tricarboné est converti en acide α -méthylglutarique par ébullition avec HCl concentré. Cet acide distille à 222° sous une pression de 61 millimètres, avec formation d'un peu d'anhydride. Il cristallise en prismes fusibles à 77-78°, conformément aux indications antérieures. L'anhydride distille à 272-275°. Traité par l'aniline (1 mol.), il fournit l'anilide acide sous deux modifications, dont l'une fond à 114-115° et l'autre vers 100° et dont le mélange

fournit par l'ébullition la *phénylimide dimoléculaire* $C^{24}H^{26}Az^2O^4$ qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fusibles à 175-176°. La *p.-toluidine* donne de même deux acides toluidiques, l'un fusible à 98-99°, l'autre à 126°, beaucoup moins soluble dans l'alcool, etc., que le premier. La *p.-crésylimide dimoléculaire* $C^{26}H^{30}Az^2O^4$ cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 170°. L'*acide β-naphtalidique*, ou plutôt le mélange des deux isomères, fond à 115-119°; la *β-naphtylimide* fond à 166-169°.

ACIDE α-ÉTHYLGLUTARIQUE (p. 213-217). — Même marche que pour l'acide méthylé. L'*éther tricarboné*, α-éthylcarboxyglutarate d'éthyle, distille à 192° (33^{mm}); c'est un liquide oléagineux, de 1,659 de densité à 18°. L'*acide α-éthylglutarique* fond à 60°,5 et distille à 194-196° (30^{mm}) $K = 0,005852$. L'*anhydride* est une huile distillant à 275° et donne avec l'aniline des acides anilidés isomériques dont le moins fusible cristallise dans l'alcool faible en cristaux plumeux, fusibles à 154°,5. La *phénylimide* cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 167-168°. Les deux *acides p.-toluidiques* isomères se séparent facilement par le benzène froid qui dissout facilement le plus fusible, cristallisable en lamelles fusibles à 119°, et laisse l'autre qui cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 145°,5. La *p.-crésylimide* cristallise en filaments fusibles à 94-95°, solubles dans le benzène et dans l'alcool, peu dans l'éther.

Acide β-naphtalidique. — Il en existe deux isomères, l'un fusible à 142-143°, en lamelles brillantes, l'autre en cristaux plumeux, fusibles à 129°,5, beaucoup plus soluble dans la plupart des dissolvants. La *β-naphtylimide* est en aiguilles fusibles à 127°,5.

ACIDE α-ISOPROPYLGLUTARIQUE (p. 217-220). — L'*éther α-isopropylcarboxyglutarique* est une huile épaisse, distillant à 197° (33^{mm}); $D = 1,0567$. La saponification de cet éther par HCl est incomplète

et conduit seulement à l'*éther diéthylique* $C^3H^7-C-(CO^2C^2H^5)^2$
 $CH^3.CH^2.CO^2H$

qui cristallise dans l'eau bouillante, est très soluble dans l'acide acétique, l'alcool, l'éther; il cristallise en lames fusibles à 68-69°. C'est un acide dont le sel d'argent est un peu gélatineux. Il paraît se former un peu d'acide isopropylglutarique dans cette saponification partielle de l'éther tricarboné.

ACIDE αα,γ-TRIMÉTHYLGLUTARIQUE; AUWERS et E. ZIEGLER (p. 220 à 224). — L'action de l'argent moléculaire sur l'acide α-bromo-isobutyrique fournit, outre l'acide tétraméthylsuccinique fusible à 195°, un isomère fusible à 97°, non volatil avec la vapeur d'eau

(V. Meyer et Auwers). Pour établir que cet isomère constitue un acide triméthylglutarique, les auteurs ont cherché à en réaliser la synthèse par une autre voie. Ils sont partis de l'acide *mésitonique* ou *diméthyl-lévulique* $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ dont ils ont

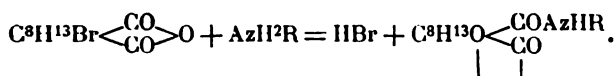
préparé la cyanhydrine $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CAz} \quad \text{OH} \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$. Celle-ci, traitée par

HCl concentré a donné la lactone oxytriméthylglutarique, fusible à 103-104° (Meyer et Auwers) qui, à son tour, fournit l'acide tri-

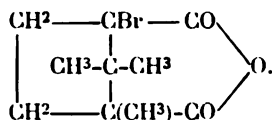
méthylglutarique $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ fusible à 96-97° et identique

avec l'acide en question qui, par bromuration suivie de l'action de la potasse, fournit la lactone ci-dessus. L'identité a encore été constatée par l'acide *anilide*, qui cristallise en aiguilles asbestoïdes, fusibles à 165°.

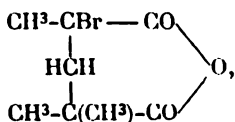
V. ACTION DES BASES SUR LES ANHYDRIDES DES ACIDES SUCCINIQUES, GLUTARIQUES ET CAMPHORIQUES BROMÉS ; AUWERS, Th. SCHIFFER et W. SINGHOF (p. 225 à 236). — Les amines réagissent énergiquement sur l'anhydride bromocamphorique, avec élimination de HBr et formation d'une amide de l'acide camphanique



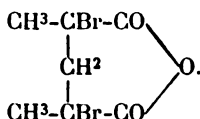
Cette réaction est aisée à concevoir si on envisage l'acide camphorique comme un dérivé glutarique, par exemple si l'on se base sur la formule assignée par M. Bredt à l'anhydride bromocamphorique



Pour établir cette analogie, les auteurs ont étudié l'action des amines sur l'anhydride *bromo- $\alpha\alpha\alpha_1$ -triméthylglutarique* dont la constitution est comparable à celle-ci, soit

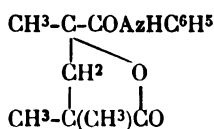


ainsi que sur l'anhydride dibromodiméthylglutarique

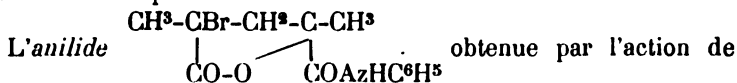


Ces composés se comportent comme le composé camphorique, donnant des aminolactones avec élimination de HBr. Les dérivés succiniques étudiés, l'anhydride isodibromosuccinique et l'acide citradibromopyruvique conduisent ainsi à des acides anidés, sans séparation de HBr.

Anilide de l'oxytriméthylglutarolactone



— Obtenu par l'action de l'aniline sur l'anhydride bromotriméthylglutarique dissous dans le chloroforme; il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 97°. L'amide $\text{C}^8\text{H}^{13}\text{AzO}^3$, obtenue de même par l'action du gaz AzH^3 , cristallise dans le benzène ou dans l'eau bouillante en cristaux fusibles à 134-135°. Cette amide, qui se forme aisément à l'aide de la lactone oxytriméthylglutarique, peut aussi fournir cette dernière (fusible à 103°) par l'action de la potasse alcoolique.



l'aniline sur l'anhydride dibromodiméthylglutarique cristallise en prismes fusibles à 137-138°, solubles dans la plupart des dissolvants, peu dans la ligroïne. La *p.-toluide* $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{BrAzO}^3$ fond à 172°; la *β-naphtalide* à 186°.

Acide anilido-dibromosuccinique $(\text{CHBr})^2 \begin{array}{c} \text{CO}^3\text{H} \\ \text{COAzHC}^6\text{H}^5 \end{array}$. — Ob-

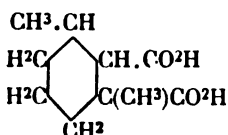
tenu par l'action de l'aniline sur l'anhydride isodibromosuccinique, il cristallise dans un mélange de benzène et d'éther acétique en aiguilles soyeuses, fusibles à 144-145°. Digéré avec du chlorure d'acétyle, il est converti en *phénylimide dibromosuccinique* $(\text{CHBr.CO})^2\text{AzC}^6\text{H}^5$ cristallisable en aiguilles qui fondent à 177°. Chauffé au delà de son point de fusion, il se boursoufle, perd HBr

et se transforme en *phénylimide bromomaléique* $\begin{array}{c} \text{CH.CO} \\ \parallel \\ \text{CBr.CO} \end{array} \text{AzC}^6\text{H}^5$ qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 159-160°.

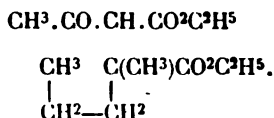
Avec la *p*.-toluidine, on obtient de même l'*acide toluide-dibromosuccinique* $C^{11}H^{11}Br^2AzO^3$ fusible à 153° en perdant facilement HBr pour donner la *crésylimide dibromosuccinique*, longues aiguilles jaunâtres, fusibles à $144^\circ,5$.

Anhydride citradibromopyruvique et bases. — L'anilide $CH^3.HC^2Br^2 \begin{matrix} \swarrow CO^2H \\ \searrow COAzHC^6H^5 \end{matrix}$ cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 146° . La *p*.-toluide fond à 152° .

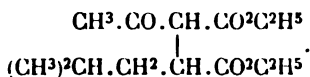
VI. ESSAI DE SYNTHÈSE D'UN ACIDE CAMPHORIQUE DE LA FORMULE DE M. COLLIE ; AUWERS et SCHIFER (p. 236-243). — Les auteurs ont cherché à obtenir un semblable acide



l'action de l'éther sodacétylacétique sur l'éther α -bromométhylpropylacétique devant donner un éther dicarbone



qui, par condensation de CO avec le CH^3 terminal, puis hydrogénation et saponification, devrait conduire à l'acide cherché. Pour étudier le sens de la réaction, les auteurs ont remplacé l'éther méthylpropylacétique par l'éther isobutylacétique, plus abordable. Le *dérivé bromé* de cet éther $(CH^3)^2CH.CH^2CHBr.CO^2C^2H^5$ distille à 101° sous la pression de 24 millimètres et à $202-204^\circ$ sous la pression normale. Les produits obtenus par les réactions successives sont l' α -acétyl-*d*₁-isobutylsuccinate d'éthyle

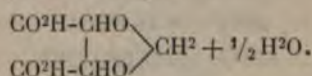


huile distillant à $161-163^\circ$ dans le vide (20^{mm}). Traité par SO^4H^2 à froid pour effectuer la condensation projetée et la saponification, cet éther a fourni un composé $C^{10}H^{14}O^4$, qui cristallise dans l'éther en aiguilles fusibles à $178-179^\circ$. Il est doué de caractère acide ; mais, dissous dans un alcali et reprecipité par un acide, il fournit un *isomère* fusible à $141-142^\circ$. Le composé fusible donne avec

2 molécules de phénylhydrazine un dérivé cristallisable dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 172° dont l'analyse et les déterminations cryoscopiques ne s'accordent pas avec la formule d'un hydrazone ou hydrazide simple. Quant aux deux isomères $C^{10}H^{14}O^4$, leur formule est confirmée par l'analyse et les déterminations cryoscopiques.

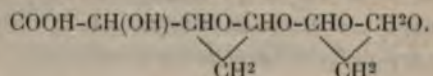
ED. WILLM.

Action de la formaldéhyde sur l'acide tartrique en présence de HCl ; W. HENNEBERG et B. TOLLENS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 292, p. 53 à 55). — Des expériences préliminaires ont fourni un acide cristallisant dans l'eau en cristaux microscopiques et dans l'éther en aiguilles fusibles à 138-140°, dont la composition paraît indiquer un *acide monométhylène-tartrique*.



ED. WILLM.

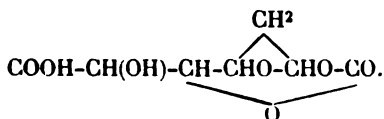
Sur l'acide diméthylène-gluconique ; W. HENNEBERG et B. TOLLENS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 292, p. 31-39). — Les auteurs ont étendu aux acides polyvalents dérivés des sucres, l'étude de l'action de l'aldéhyde formique qui, comme l'ont montré MM. Schulz et Tollens, réagit sur les composés hydroxylés par substitution de CH^2 à 2 atomes d'hydrogène de deux groupes OH. Ils ont chauffé à 110°, poids égaux de gluconate de calcium et d'aldéhyde formique à 40 0/0 avec de l'acide chlorhydrique à 38 0/0 ou avec une quantité équivalente d'acide oxalique. Après concentration au bain-marie et cristallisation du produit, ils ont obtenu l'acide diméthylène-gluconique $C^8H^{12}O^7$ en fines aiguilles brillantes, fusibles à 220°, exigeant 117^{cc},7 d'eau à 13° pour se dissoudre. C'est un acide monobasique dont la formule la plus probable est



Le *sel de sodium* $C^8H^{11}O^7Na + 1 \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ (ou $2\text{H}^2\text{O}$) est en longues aiguilles ; le *sel de potassium* ($+ \text{H}^2\text{O}$) en cristaux durs ; le *sel d'ammonium* ($2\text{H}^2\text{O}$) en cristaux perdant AzH^3 à l'air. Le *sel de magnésium* $(C^8H^{11}O^7)^2\text{Mg} + 6\text{H}^2\text{O}$ est très soluble, ainsi que les *sels de calcium* ($4\text{H}^2\text{O}$) et de *strontium* (fines aiguilles avec $7\text{H}^2\text{O}$). Le *sel de baryum* renferme $4\text{H}^2\text{O}$; le sel de cuivre, renfermant $2\text{H}^2\text{O}$, se sépare lentement en fines aiguilles, par l'addition d'alcool à sa solution sirupeuse. Obtenu de même, le sel de plomb ($3\text{H}^2\text{O}$) est amorphe.

ED. WILLM.

Sur l'acide monométhylène-saccharique ; W. HENNEBERG et B. TOLLENS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 292, p. 40 à 53). — Quoique l'acide saccharique renferme 4 hydroxyles, il ne fournit, avec l'aldéhyde formique, qu'un dérivé monométhylénique. Pour l'obtenir, on a chauffé à 110° 20 grammes de saccharate acide de potassium avec 30 grammes d'aldéhyde formique à 40 0/0 et 15 grammes HCl de 1,18 de densité, concentrant au bain-marie et abandonnant le résidu dans le vide sec. L'acide méthylène-saccharique ainsi obtenu, cristallise en longs prismes comme celui mis en liberté du sel de strontium. Sa composition centésimale représente presque aussi bien l'acide monométhylénique $C^7H^{10}O^8$, que l'acide diméthylénique, plus de l'eau $C^8H^{10}O^8 + H^2O$; néanmoins, l'analyse s'accorde mieux avec la première formule. Cet acide, séché dans le vide, fond à 144-146°, séché sur l'acide sulfurique, il fond à 176-178°. Il est soluble dans 41,7 parties d'eau froide et dans 10 parties d'eau bouillante. A l'égard des alcalis, il se comporte comme un acide lactonique monobasique. La dessiccation à 100° lui faisant perdre 1 molécule d'eau, celle-ci doit être considérée comme de l'eau de cristallisation, et sa formule de constitution est très probablement



C'est sans doute à la tendance de former un acide lactonique qu'il faut attribuer la formation de l'acide monométhylénique seulement.

L'acide méthylène-saccharique est dextrogyre $[\alpha]_D = +119^{\circ}5'$. Très stable vis-à-vis des acides, il est très sensible à l'action des alcalis, aussi faut-il, pour produire le sel neutre, agir avec ménagement. Le sel de sodium $C^7H^8O^8Na^2 + 2\frac{1}{2} H^2O$ cristallise par addition d'alcool en écailles nacrées ; le sel de K ($4H^2O$) cristallise dans l'alcool en fines aiguilles très solubles dans l'eau. Le sel d'ammonium ($2H^2O$) cristallise de même en longues aiguilles. Le sel de magnésium $C^7H^8O^8Mg + H^2O$ (?) se sépare sous forme d'une poudre blanche par l'addition d'alcool à sa solution sirupeuse. Le sel $C^7H^8O^8Ca + 4H^2O$, peu soluble, est en tables hexagonales microscopiques. Le sel de strontium ($4H^2O$) cristallise en lamelles hexagonales. Le sel de baryum ($4H^2O$), beaucoup plus soluble, cristallise difficilement. Les auteurs décrivent encore les sels peu solubles de cuivre $C^7H^8O^8Cu + CuO + 2H^2O$; de zinc ($+3H^2O$) et de plomb (anhydre). L'éther $C^7H^8O^8.C^2H^5$ cristallise

en longues aiguilles peu solubles dans l'eau, fusibles à 192-194°, à caractère acide.

ED. WILLM.

Sur les préparations du bromure de cyanogène, du mono et du dibromométhane; R. SCHOLL (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1822). — La préparation du bromure de cyanogène se fait de la façon suivante :

Une solution, refroidie à 0° de 65 grammes de cyanure de potassium pur dans 120 grammes d'eau, est versée goutte à goutte, et en agitant continuellement, dans 150 grammes de brome, recouvert d'une légère couche d'eau. Il n'est pas nécessaire de maintenir la température rigoureusement à 0°; elle peut, en effet, monter à 30 sans préjudice pour le rendement et la pureté du produit. Vers la fin de la réaction, il se forme une masse cristallisée constituée probablement par une combinaison double de bromures de cyanogène et de potassium, les cristaux sont introduits dans une cornue et distillés à 65-70°, au bain-marie. Le bromure de cyanogène se condense en aiguilles blanches que l'on peut distiller de nouveau, sur le chlorure de calcium, pour les dessécher complètement.

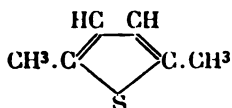
Pour obtenir le monobromonitrométhane, on mélange deux solutions, l'une de 10 grammes de nitrométhane dans 50 grammes d'alcool absolu, l'autre de 35^{gr},5 de sodium dans 70 grammes d'alcool également absolu. Le nitrométhane sodé qui se forme est cristallisé; on le sèche et l'introduit, à l'état pulvérulent, en refroidissant, dans une solution de 22 grammes de brome, dans 100 grammes de sulfure de carbone. Le bromure de sodium formé est dissous dans l'eau, à la fin de la réaction; le brome en excès est enlevé par une solution d'acide sulfureux et le produit insoluble séparé par décantation. Le monobromonitrométhane qui reste, après distillation du sulfure de carbone, passe à 146°, sous une pression de 715 millimètres.

Le dibromonitrométhane s'obtient d'une manière analogue, en traitant le monobromonitrométhane par le sodium, en solution dans l'alcool absolu. Le sel formé est introduit peu à peu dans une solution de brome, dans le sulfure de carbone. Terminée comme la précédente, cette opération donne un produit distillant à 58,5-60°.

Ce composé colore la peau en rouge. L'auteur en a préparé les sels de sodium et de potassium.

Les corps nitrés et bromés de la série grasse pourraient, sans doute, avec avantage, s'obtenir de la même façon. A. DESGREZ.

Sur le thioxène du goudron ; Karl KEISER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2560). — Depuis que divers travaux ont montré que le thioxène du goudron n'est pas identique à l' α -thioxène de la formule



préparé synthétiquement par Paal, mais qu'il renferme sûrement un diméthylthiophène d'une autre constitution, il était intéressant de rechercher si le thioxène du goudron, de même que le xylène du goudron n'était pas constitué par divers isomères.

L'auteur a constaté que le thioxène du goudron renferme plusieurs isomères. Il est arrivé à ce résultat en étudiant les thioxène-sulfamides dont il a pu isoler plusieurs isomères.

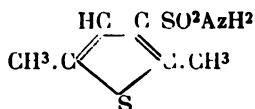
Comme on ne peut pas séparer le thioxène du xylène par une sulfonation fractionnée, il a transformé d'abord le thioxène brut qui avait été mis à sa disposition par M. le professeur V. Meyer, en monobromothioxène, qu'il a sulfoné pour en éliminer ensuite le brome.

Le mélange des acides sulfoniques ainsi obtenu a été transformé en amides, et celles-ci séparées par cristallisation.

Le monobromothioxène $\text{C}^4(\text{CH}^3)_3\text{SHBr}$ a été obtenu en agitant avec de l'eau bromée l'huile brute renfermant environ 5 0/0 de thioxène ; on distille ensuite à plusieurs reprises avec de la vapeur d'eau pour éliminer le xylène dont le produit bromé passe en premier lieu. Le produit d'addition du bromothioxène, bouilli avec de la potasse alcoolique est ensuite soumis à la distillation à la vapeur d'eau, puis fractionné ; la majeure partie passe de 204 à 207°.

La sulfonation a été opérée avec de l'acide sulfurique fumant fortement refroidi, puis le brome a été éliminé par l'amalgame de sodium ; l'acide thioxène-sulfonique, transformé en chlorure $\text{C}^4(\text{CH}^3)_3\text{SHSO}^2\text{Cl}$ par le pentachlorure de phosphore, se présente sous la forme d'une huile jaunâtre à odeur pénétrante, le chlorure ayant été enfin transformé en amide $\text{C}^4(\text{CH}^3)_3\text{SHSO}^2\text{AzH}^2$, l'auteur a pu isoler de ce dernier produit de la réaction quatre sulfamides, dont les deux premières ont pu être analysées. La moins soluble est en aiguilles fines, fusibles à 261° ; la seconde, un peu plus soluble, est en aiguilles soyeuses, fusibles à 258° ; la troisième, en cristaux prismatiques, fond à 225°, et la plus soluble est en petites aiguilles fusibles à 135°. Cette dernière est identique à une sulfa-

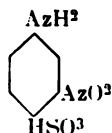
mide préparée par Kitt au moyen du p.-thioxène synthétique et correspond par conséquent à la formule



Aucun thioxène ne pouvant fournir plus de deux acides sulfoniques isomères, il est bien constaté par ces faits que le thioxène du goudron renferme plusieurs isomères. F. REVERDIN.

Action des sulfites alcalins sur le m.-dinitrobenzène; R. NIETZKI et G. HELBACH (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2448). — L'un des auteurs a observé qu'en faisant réagir le sulfite neutre de sodium sur le m.-dinitrobenzène, celui-ci se transforme en un dérivé sulfoné de la m.-nitraniline. Cette réaction s'effectue en chauffant, par exemple, 85 grammes de m.-dinitrobenzène avec 800 centimètres cubes d'une solution renfermant 250 grammes par litre de sulfite neutre de sodium, jusqu'à fusion du m.-dinitrobenzène et en remuant énergiquement. En saturant ensuite par l'acide chlorhydrique le produit de la réaction, on obtient le nouvel acide nitraniline-sulfonique, sous la forme d'un précipité cristallin légèrement brunâtre. Chauffé avec l'acide sulfurique étendu, il élimine le groupe sulfo pour donner la m.-nitraniline; l'acide nitreux le transforme en dérivé diazoïque; son sel de potassium cristallise dans l'alcool étendu en feuillets jaunes.

Cet acide correspond à la formule de constitution



car il fournit, par diazotation et élimination du groupe AzH^2 , un acide nitrobenzène-sulfonique dont le produit de réduction a été identifié à l'acide o.-amidobenzène-sulfonique et, d'autre part, le nouvel acide m.-nitraniline-sulfonique est aussi identique à celui qu'on obtient par réduction partielle de l'acide dinitrobenzène-sulfonique $\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzO}^2.\text{AzO}^2.\text{HSO}^3$ 1.3.4, de constitution déterminée.

L'acide m.-nitraniline-sulfonique donne, par réduction, un acide m.-phénylène-diamine-sulfonique qui cristallise dans l'eau en feuillets

rhombiques et incolores et que l'acide nitreux transforme en matière colorante de la série du brun Bismarck.

Il a été aussi transformé en acide nitrohydrazine-sulfonique, dont le chlorhydrate correspond à la formule $\text{HSO}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^3 \begin{smallmatrix} \text{AzO}^2 \\ \text{AzH} \cdot \text{AzH}^2 \cdot \text{HCl} \end{smallmatrix}$ et en faisant bouillir son dérivé diazoïque avec de l'eau, les auteurs ont obtenu l'acide nitrophénolsulfonique $\text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{OH} \cdot \text{AzO}^2 \cdot \text{HSO}^3$ 1.3.4 dont le sel acide de potassium cristallise dans l'alcool bouillant en feuillets jaunes.

F. REVERDIN.

Sur la benzanilide ; V. GANDOURINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 23, p. 402). — Lvof a fait remarquer (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 23, p. 362 et 429) que la substance $\text{C}^{13}\text{H}^{11}\text{AzO}$, obtenue par Barzilovsky au moyen de la benzaldéhyde et de l'azobenzène, est identique à la benzanilide et n'est pas construite sur le type de l'isobenzaldoxime, comme l'avait cru l'auteur. Pour résoudre la question de la nature du produit $\text{C}^{13}\text{H}^{11}\text{AzO}$, Gandourine a préparé avec soin, analysé et comparé les corps suivants : la benzanilide obtenue avec l'aniline et l'acide benzoïque, la substance de Barzilovsky obtenue avec la benzaldéhyde et l'azobenzène, la phényl- β -benzaldoxime de Bamberger (*D. ch. G.*, t. 27, p. 1518). L'expérience a montré que les deux premières substances sont parfaitement identiques (écailles blanches à reflet nacré ; fusibles à $162^\circ, 3$), et que la troisième (préparée par Bamberger en mélangeant des solutions alcooliques de benzaldéhyde et de β -phénylhydroxylamine), déposée par l'alcool aqueux sous forme de petites aiguilles, fond vers 108° et se décompose facilement par la chaleur ou par l'action des solutions alcalines (et aussi par les acides, d'après Bamberger).

L'auteur poursuit l'étude de la formation des anilides au moyen des aldéhydes et des combinaisons azotées aromatiques. Parmi les faits déjà observés, il cite celui de la formation de la benzanilide par simple ébullition d'une solution d'azobenzène dans la benzaldéhyde (1 moléc. du premier pour 2 moléc. du second).

A. CORVISY.

Sur quelques dérivés de la m.-diiod-p.-oxybenzaldéhyde ; C. PAAL et L. MOHR (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2302). — Les auteurs ont obtenu précédemment (*Bull.*, t. 16, p. 133) par l'action de l'iode sur la m.-oxybenzaldéhyde comme produit principal la m.-diiod-p.-oxybenzaldéhyde dont ils ont établi la constitution en la transformant par oxydation en acide m.-diiod-p.-oxybenzoïque.

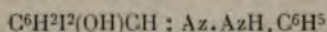
Ils ont essayé sans succès de remplacer les deux atomes d'iode par deux groupes « méthoxy » pour arriver à la *m.*-diméthoxy-*p.*-oxybenzaldéhyde.

La *m.*-diiod-*p.*-oxybenzaldéhyde fournit par l'action des carbonates neutres des alcalis des sels très stables; le sel de sodium $C^6H^2I_2(ONa)CHO$ cristallise dans l'eau en longues aiguilles blanches, difficilement solubles dans les alcalis étendus; le sel d'argent se présente sous la forme d'un précipité jaune, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'ammoniaque en excès.

Lorsqu'on oxyde l'aldéhyde en question en présence d'alcali par le permanganate de potassium en solution étendue et à la température ordinaire, on obtient l'acide *m.*-diiod-*p.*-oxybenzoïque $C^6H^2.I.I.CO.OH$ en jolies aiguilles blanches, fusibles à 237° .

La *m.*-diiod-*p.*-oxybenzaldoxime $C^6H^2I_2.OH.CH : AzOH$ préparée par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le sel de sodium de l'aldéhyde, est en jolies aiguilles blanches, fusibles à 203° . Elle est très-stable.

La *m.*-diiod-*p.*-oxybenzylidène-phénylhydrazone



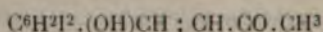
qui prend facilement naissance à froid par l'action de la phénylhydrazine sur l'aldéhyde cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 160° , elle est facilement soluble dans la plupart des dissolvants organiques.

En chauffant l'aldéhyde avec l'aniline, soit seule, soit en solution dans l'alcool ou dans l'éther, on obtient la *m.*-diiod-*p.*-oxybenzylidine-aniline $C^6H^2I_2(OH)CH : Az.C^6H^5$ qui cristallise dans l'alcool en feuillets violets à reflet métallique renfermant une molécule d'alcool de cristallisation, ces cristaux deviennent rouges en perdant leur alcool et ils passent de nouveau à la modification violette si on les laisse en contact avec de l'alcool.

Ce composé fond à 169° et se dissout facilement dans les alcalis étendus; cette solution, colorée en jaune intense, est précipitée par les acides en flocons rouges cristallins.

Le dérivé correspondant de la *p.*-toluidine cristallise sans alcool de cristallisation en feuillets bleus, fusibles à 189° ; celui de l' α -naphthylamine est orange et fond à 156° , celui de la β -naphthylamine est plus difficilement soluble que le précédent et se dépose de l'alcool en cristaux rouges, fusibles à 165° .

La *m.*-diiod-*p.*-oxybenzylidène-acétone



qu'on obtient en faisant réagir l'acétone sur une solution de diiodoxybenzaldéhyde en présence de lessive de soude concentrée pendant cinq à six jours à la température ordinaire, cristallise en aiguilles, fusibles à 168°, assez solubles dans la plupart des véhicules organiques.

En chauffant au bain d'huile à 130-140° pendant dix à douze heures 4 parties d'aldéhyde avec 3 parties d'acétate de sodium déshydraté et 8 parties d'anhydride acétique les auteurs ont obtenu l'acide *m.-diiod-p.-oxycinnamique* $C^6H^4I_2(OH)CH:CH.CO^2H$ lequel cristallise dans l'alcool en aiguilles microscopiques et dans l'éther acétique en belles aiguilles blanches, fusibles vers 245° en se décomposant. Son *sel d'argent* obtenu sous la forme d'un précipité grenu, insoluble dans l'eau, est assez stable à la lumière. Son *éther méthylque* cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches, fusibles à 107°.

F. REVERDIN.

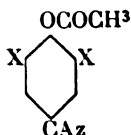
Sur quelques nouveaux dérivés de la p.-oxybenzaldéhyde, du p.-cyanphénol et de l'acide p.-oxybenzoïque; K. AUWERS et J. REIS (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2355). — Les auteurs décrivent les dérivés suivants préparés en vue d'un travail sur l'influence de la constitution des phénols au point de vue cryoscopique, travail qui paraîtra ailleurs.

m.-dichlor-p.-oxybenzaldéhyde $C^6H^4Cl_2O$. — Préparée par l'action du chlore sur une solution de p.-oxybenzaldéhyde dans l'acide acétique cristallisable, elle cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 156°, assez solubles dans l'alcool, l'éther et plus difficilement solubles dans le benzène.

m.-diiod-p.-oxybenzaldoxime. — Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 192° (d'après Paal et Mohr à 203°).

m.-dichlor-p.-oxybenzaldoxime. — Aiguilles blanches, fusibles à 185°, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, etc., presque insolubles dans la ligroïne.

En faisant bouillir pendant deux heures ces oximes avec de l'anhydride acétique, on les transforme en nitriles, l'hydroxyle phénolique étant en même temps acétylé on obtient des acétyl-p.-oxybenzonitriles substitués



Le *m.-dichlor-acétyl-p.-oxybenzonitrile* est en aiguilles blanches, fusibles à 93°, facilement solubles; le dérivé *dibromé* correspondant fond à 150°, le dérivé *diiodé* à 198°, il est difficilement soluble dans la ligroïne bouillante.

Ces dérivés saponifiés au moyen d'une solution alcoolique de sodium à 4 0/0 ont fourni le *m.-brom-p.-oxybenzonitrile*, aiguilles incolores, fusibles à 155°, le *m.-dichloro-p.-oxybenzonitrile*, fusible à 146°, le dérivé *dibromé* correspondant, fusible à 187° et le dérivé *diiodé*, fusible à 205-206°.

Les auteurs ont transformé les aldéhydes halogénées en acides correspondants en les oxydant en solution alcaline étendue par le permanganate de potasse à la température ordinaire; ces acides étant connus, ils en décrivent seulement les éthers méthyliques qu'ils ont préparés en faisant digérer pendant cinq heures 1 partie d'acide avec 5 parties d'alcool méthylique et 1 partie d'acide sulfurique concentré.

L'éther méthylique de l'acide *m.-brom-p.-oxybenzoïque* cristallise dans la ligroïne en cubes fusibles à 107°; celui de l'acide *m.-dibromé* cristallise dans l'alcool étendu ou dans la ligroïne en longues aiguilles, fusibles à 125°; celui de l'acide *m.-diiodé* en longues aiguilles, brun clair, fusibles à 167°; il est un peu moins facilement soluble que les éthers des acides précédents. F. REVERDIN.

Sur quelques dérivés du pipéronal; Carl GOLDSCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2328). — L'auteur a préparé les produits de condensation du pipéronal avec la *p.-phénétidine* et avec la méthylphénylhydrazine asymétrique pour examiner leurs propriétés physiologiques.

La *pipéronalméthylphénylhydrazone* $C^{15}H^{14}Az^2O^2$ obtenue en chauffant au bain d'huile à 150° le pipéronal et la méthylphénylhydrazine asymétrique, cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches, fusibles à 85°, insolubles dans l'eau.

Ce composé n'est pas vénéneux et n'est pas doué des propriétés antinevralgiques de la méthylphénylhydrazone de la salicylaldéhyde.

La *pipéronalphénétidine* $C^{16}H^{13}AzO^3$ est en feuillets blancs et brillants, fusibles à 105°, insolubles dans l'eau et solubles dans les véhicules organiques. Ce composé est peu vénéneux, il agit comme antipyrétique lent et comme un faible hypnotique.

F. REVERDIN.

Sur l'acide β -naphtylacétique ; Oscar BLANK (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2373). — L'auteur a préparé l'acide β -naphtylacétique en chauffant en tube scellé, pendant quatre heures à 100° 1 gramme de β -naphtylacétonitrile $C^{10}H^7CH^2CAz$ avec 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ; le nitrile lui-même, produit fusible à $79-81^{\circ}$, avait été obtenu en faisant réagir à la température du bain-marie une solution aqueuse de cyanure de potassium sur une solution alcoolique de chlorure de naphthylméthyle.

Le rendement en acide β -naphtylacétique est faible ; cet acide, soluble dans une grande quantité d'eau chaude, est à peu près complètement insoluble dans l'eau froide ; il cristallise dans le benzène en cristaux irréguliers, nacrés, fusibles à $137^{\circ}, 5-139^{\circ}$ et se décompose à la distillation en acide carbonique et méthylnaphtalène.

Son sel d'argent cristallise dans l'eau en feuillets brillants ; son éther méthylique se présente sous la forme d'une huile épaisse, douée d'une odeur aromatique ; il se concrète à 0° pour fondre de nouveau à la température de la main. L'acide naphtylacétique a une grande tendance à former des éthers car il suffit de le faire bouillir longtemps avec de l'alcool absolu pour le transformer en partie en éther. En chauffant pendant une heure au bain d'huile, à 225° , 3 grammes d'acide naphtylacétique desséché avec 3 grammes d'anhydride phtalique et $0^{\text{gr}}, 1$ d'acétate de sodium on obtient la

β -naphtylméthylène β -phtalide $C^6H^4 \begin{matrix} \text{C}=\text{CH} \cdot \text{C}^{10}\text{H}^7 \\ \text{>O} \\ \text{CO} \end{matrix}$ laquelle, après

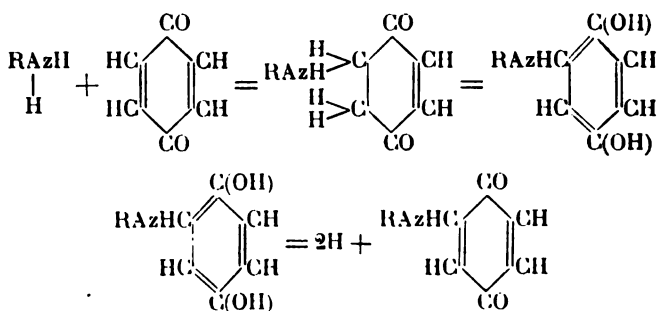
plusieurs purifications au moyen de l'alcool absolu, cristallise en aiguilles jaune d'or, fusibles à $170-171^{\circ}$. Elle est très difficilement soluble dans l'alcool froid, facilement soluble dans le benzène et l'acide acétique cristallisable.

La solution méthylique de ce composé se colore en rouge intense, par addition de méthylate de sodium, ce qui fait supposer à l'auteur que la phtalide subit une transposition et se transforme en un dérivé dicétohydridénique $C^6H^4(CO)_2CH \cdot C^{10}H^7$.

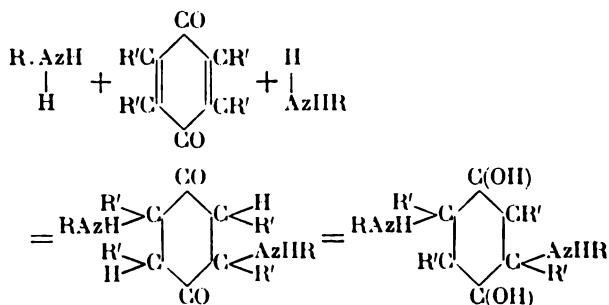
F. REVERDIN.

Sur la durénequinone et l'action des amines sur les quinones ; L. RUGHEIMER et M. HANKEL (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2171). — L'un des auteurs a déjà essayé de démontrer que l'action des amines sur les quinones a lieu en plusieurs phases. Il y a d'abord addition d'une ou de deux molécules d'amine, puis transformation en dérivé de l'hydroquinone ; enfin, ce dernier dérivé étant finale-

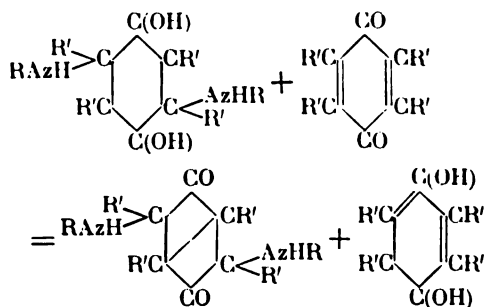
ment oxydé, est transformé de nouveau en dérivé quinonique :



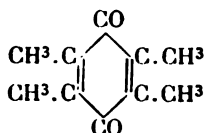
Il a semblé intéressant aux auteurs d'étudier le cas où la quinone est complètement substituée par des radicaux méthyles, telle que la durènequinone. Dans le cas de l'action d'une molécule de quinone et de deux molécules d'amine on doit avoir la réaction suivante :



si une seconde molécule entre en réaction, on a :



La durènequinone employée par les auteurs



a été préparée par le procédé suivant : on fait passer dans 300 grammes de pseudocumène contenant un cinquième de son poids de chlorure d'aluminium, un courant de chlorure de méthyle sec. Pendant ce temps on chauffe au bain-marie et on maintient pendant dix heures l'action du chlorure de méthyle. Toute cette opération se fait sous une pression de 5 centimètres de mercure. On traite ensuite par l'eau et l'on extrait par l'éther, puis on fractionne et recueille la portion passant entre 180-220°. On obtient ainsi environ 250 grammes de durène.

La nitration se fait en traitant 50 grammes d'hydrocarbure par 600 grammes d'acide nitrique fumant, de densité 1,52, on ne refroidit que si la réaction devient trop violente. Le produit nitré est séparé par l'adjonction d'eau. On obtient 350 grammes de dérivé nitré en partant de 250 grammes d'hydrocarbure.

La réduction en diaminodurène a été faite au moyen du chlorure stanneux en solution alcoolique.

On dissout 450 grammes de chlorure stanneux dans 500 centimètres cubes d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,19, puis on ajoute 200 centimètres cubes d'alcool et 50 grammes de dinitrodurène. La réaction s'amorce d'elle-même et, au bout d'une heure, tout est réduit ; on chauffe encore quelque temps au bain-marie et on obtient le produit de réduction sous forme de sel double d'étain qui cristallise par le refroidissement. Ce dernier est traité par un excès de soude caustique et le produit aminé est extrait par de l'éther ; l'acide chlorhydrique dilué en extrait cette base que l'on oxyde directement par du chlorure ferrique à la température ordinaire. On fait cristalliser la durènequinone de l'éther ; 300 grammes de pseudocumène donnent 30 grammes de quinone.

L'aniline n'agit sur la durènequinone qu'à haute température ; si on chauffe cette dernière en tube scellé pendant six heures à 220° avec de l'aniline, on obtient un corps cristallin qui n'est autre que de la durènehydroquinone. Les auteurs n'ont pu isoler un produit renfermant de l'azote, même en faisant varier beaucoup leurs expériences et en chauffant, par exemple, 2 grammes de quinone avec 20 grammes d'aniline.

Diacétate de durènequinone. — Ce produit prend naissance en chauffant la durènehydroquinone avec de l'anhydride acétique ; le produit, purifié par cristallisation de l'alcool, fond à 202-203° ; il correspond à la formule :

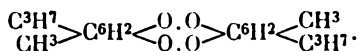


Le dipropionate de la durènehydroquinone a été préparé de même, en chauffant un mélange de durènehydroquinone et d'anhydride propionique ; il répond à la formule $\text{C}^6(\text{CH}^3)_4(\text{OCOC}^2\text{H}^5)_2$ et fond à 138°,5-139°,5.

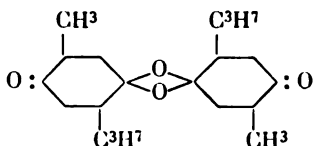
G. F. JAUBERT.

Didurènequinone ; L. RUGHEIMER et M. HANKEL (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2176). — L'aniline, qui n'agit sur la durènequinone qu'à température élevée, transforme déjà à froid cette dernière en une nouvelle substance fusible à 202-203°. L'aniline n'agit pas par elle-même, car une solution alcaline alcoolique joue le même rôle. Le nouveau corps qui prend naissance est la didurènequinone. Il a déjà été préparé par von Pechmann en faisant réagir un alcali sur une solution d'acétylpropionyle, mais ce savant n'a pas étudié sa constitution.

On connaît déjà des quinones qui, sous l'influence des alcalis, donnent des dérivés polymères, ainsi la thymoquinone qui, d'après Liebermann, se polymérise sous l'influence de la lumière ou des alcalis ; un fait analogue a été observé par Breuer et Zincke pour la phényl-β-naphtoquinone. Liebermann attribue à la polythymoquinone la formule suivante :

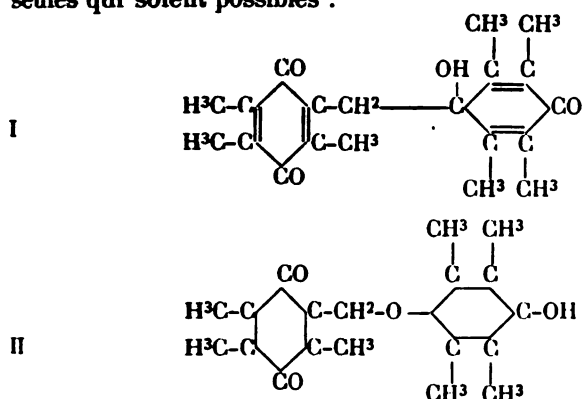


tandis que Lagodzinski et Mateescu, se basant sur l'étude de la dithymophénylhydrazone préconisent la formule suivante :



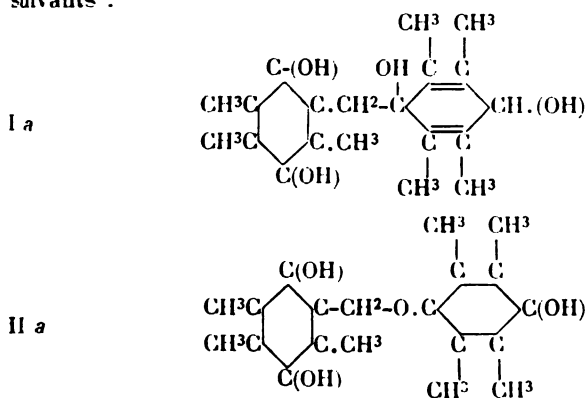
Les auteurs attribuent à la didurènequinone une formule en tous points semblable, sauf la présence d'un groupe hydroxyle qu'il faut prendre en considération. En effet, la didurènequinone est soluble dans les alcalis, donne des éthers, un dérivé acétylé et un dérivé benzoylé.

Les auteurs proposent donc les deux formules suivantes, les seules qui soient possibles :



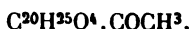
Les auteurs supposent que dans la didurènequinone les deux molécules quinoniques sont liées entre elles, comme dans les dérivés étudiés par Liebermann, Ilinski, et Lagodzinski et Mateescu (dérivés de la thymoquinone), mais que, lors de l'acétylation ou de l'alcoylation, il y aurait une transposition moléculaire. Cette transposition moléculaire n'a pu être observée expérimentalement.

Pour établir la justesse de l'une ou de l'autre formule, les auteurs se sont adressés aux produits de réduction qui, suivant l'une ou l'autre des formules, doivent être représentés par les schémas suivants :

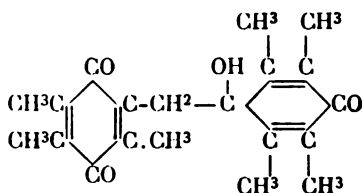


Le réducteur employé a été l'amalgame d'aluminium en opérant en solution alcoolique. La solution est bientôt décolorée et l'adjonction d'eau précipite le produit de réduction qui donne un dérivé acétylé, fusible à 153°. Ce dérivé acétylé correspond à un dérivé

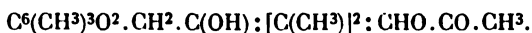
monoacétylé d'une dihydroadurènequinone de la constitution suivante :



Les auteurs concluent de ces expériences que la diadurènequinone répond à la première des deux formules, soit :



Le produit de réduction de la diadurènequinone est très peu stable en présence d'air, tandis que le dérivé acétylé ne subit aucune transformation; il semble donc que le radical acétylé est entré dans l'un des atomes de carbone qui a subi la réduction, les auteurs en concluent que le dérivé acétylé doit répondre à la formule



En opérant l'acétylation du produit de réduction en présence d'acétate de sodium, il se forme, en outre du produit fusible à 153°, un dérivé qui ne fond qu'à 234-238° et qui est un dérivé tétra acétylé.

PARTIE EXPERIMENTALE. — Préparation de la diadurènequinone. — La durènequinone, sous l'influence des alcalis en solution alcoolique, est transformée en diadurènequinone; on emploie de la potasse alcoolique en solution à 5-10 0/0, la durènequinone se dissout peu à peu et au bout de douze heures elle est complètement polymérisée. La diadurènequinone se sépare d'elle-même sous forme cristalline. On la purifie par cristallisation du benzène ou de l'alcool. Elle fond à 202-203°, se dissout difficilement dans l'alcool froid, facilement dans de l'alcool alcalinisé et avec une couleur violette.

La solution dans H^2SO^4 concentré est brune. En chauffant avec de l'acide acétique glacial, on obtient de petites quantités d'acétyl-diadurènequinone. Par distillation, une partie de la quinone est carbonisée, l'autre passe sans altération.

Éthyl-diadurènequinone $\text{C}^{20}\text{H}^{23}\text{O}^3 \cdot \text{OC}^2\text{H}^5$. — On chauffe à 100° une solution de diadurènequinone dans la potasse alcoolique, avec un grand excès d'iodure d'éthyle. Au bout de deux heures, on verse dans l'eau et sépare le résidu qui cristallise facilement de

l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 128-130°. Par réduction de ce dérivé, il se forme de la durènehydroquinone.

Méthylididurènequinone $C^{20}H^{23}O^3.OCH^3$. — Même procédé de préparation que ci-dessus. Aiguilles fusibles à 126°.

Propylididurènequinone $C^{20}H^{23}O^3.OC^3H^7$. — Aiguilles jaunes, fusibles à 116°.

Acétyldidurènequinone $C^{20}H^{23}O^3.O.COCH^3$. — On chauffe la didurènequinone au réfrigérant ascendant avec un excès d'anhydride acétique pendant trois heures. Le produit cristallise de l'alcool avec la constitution suivante :



il fond à 128-132°.

En opérant la cristallisation dans le benzène, on constate aussi la présence de 1 molécule de benzène de cristallisation.

Benzoyldidurènequinone $C^{20}H^{23}O^3.O.COC^6H^5$. — Ce dérivé prend naissance en même temps que l'éther méthylique de l'acide benzoïque quand on traite une solution alcoolique et alcaline de didurènequinone par du chlorure de benzoyle, jusqu'à réaction franchement acide. On sépare par l'eau et cristallise de l'alcool. On obtient ainsi de petites aiguilles fusibles à 140-142°.

Réduction de la didurènequinone. — Si l'on chauffe de la didurènequinone avec de l'acide acétique et de la poudre de zinc, il y a bientôt décoloration et si l'on verse dans l'eau le produit de la réaction, il se sépare une substance incolore, fusible au-dessus de 200°. Cette substance a été identifiée avec la durènehydroquinone en en faisant son acétate et son propionate (voir plus haut).

Si la réduction est effectuée en solution alcoolique et avec de l'amalgame de sodium, on peut réduire la diquinone sans scission de la molécule. Dans ce cas, il est nécessaire d'opérer dans un courant de CO^2 , puis on chauffe immédiatement le produit de réduction avec de l'anhydride acétique pour le transformer en dérivé acétylé, stable à l'air. Le corps obtenu répond à la formule d'une acétyl-dihydro-didurènequinone. Il est légèrement coloré en jaune et fond à 153°.

Si l'on acétyle plus complètement le corps fusible à 153°, on obtient un dérivé parfaitement incolore qui fond à 235-238°. Ce dérivé n'a pas été analysé.

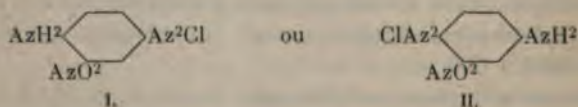
G. F. JAUBERT.

Préparation de la phénylhydroxylamine; Carl GOLDSCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2307). — L'auteur recommande la modification suivante à la méthode de Wohl et Bamberger pour préparer la phénylhydroxylamine par réduction du nitrobenzène.

On dissout le nitrobenzène dans 10 parties d'éther additionné de quelques centimètres cubes d'eau, on ajoute à cette solution de la poudre de zinc en excès et quelques grammes de chlorure de calcium puis on chauffe pendant trois heures au bain-marie. On filtre, on évapore l'éther et on lave le résidu avec de la ligroïne; on obtient ainsi la phénylhydroxylamine absolument pure.

F. REVERDIN.

Action de l'acide nitreux sur l'o.-nitro-p.-phénylènediamine; Carl. BULOW (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2284). — L'auteur rappelle que Ladenburg a signalé autrefois avoir obtenu, par l'action du nitrite sur une solution sulfurique d'o.-nitro-p.-phénylènediamine à froid, une poudre amorphe brune qu'il n'a pas examinée de plus près. Étudiant spécialement l'action du nitrite sur diverses diamines il a préparé la mononitro-p.-phénylènediamine et il a constaté d'abord que cette base, traitée par un grand excès d'acide chlorhydrique, ne fournissait qu'un sel monoacide de même que la p.-nitro-o.-phénylènediamine de Gottlieb. On doit attribuer cette différence de capacité à la saturation entre les diamines et ces dérivés nitrés à la présence du groupe nitro. D'autre part, on sait que la mononitraniline, base très faible, se laisse diazoter par la méthode habituelle, la dinitraniline dans laquelle le caractère basique a disparu ne se laisse transformer que par des méthodes spéciales en dérivé diazoïque. En considérant ces faits on s'explique jusqu'à un certain point l'action de l'acide nitreux sur l'o.-nitro-p.-phénylènediamine; la poudre brune de Ladenburg provient d'un phénomène secondaire, car la nitrodiamine en question, dans des conditions spéciales et même en présence d'un grand excès de nitrite, ne se transforme pas en dérivé tétrazoïque ou en produits bruns de décomposition mais bien en un dérivé diazoïque qui doit correspondre à l'une des deux formules :



La formule I est la plus vraisemblable car il est justifié d'admettre que le sel monoacide se forme sur le groupe AzH^2 qui n'est pas sous l'influence du groupe AzO^2 et que c'est aussi là que réagit en premier lieu le nitrite. En outre, la monoacétylmononitro-p.-phénylènediamine que l'on obtient par saponification du dérivé diacétylé de la nitrodiamine est une base faible ne se dissolvant

que difficilement à froid dans l'acide chlorhydrique étendu; ceci est d'accord avec l'observation de Kleemann qui a trouvé que le groupe acétylé, placé en ortho, est saponifié déjà à froid tandis que le groupe acétylé, placé en méta, résiste dans les mêmes conditions.

Le dérivé diazoïque de la nitrodiamine s'obtient aussi très facilement si l'on fait réagir le nitrite à 5-10° en solution à 20 0/0 et en excès sur une solution du chlorhydrate dissous dans l'eau en présence d'un grand excès d'acide acétique. Ce dérivé diazoïque est si stable en solution acétique que l'auteur a constaté au bout d'un mois qu'il s'était à peine décomposé.

Si la formation d'un dérivé diazoïque de la mononitro-p-phénylènediamine, même en présence d'un excès de nitrite est remarquable, le fait que le groupe amido de la matière colorante qu'on obtient en le copulant avec l'acide β -naphtholdisulfonique est lui-même facilement diazotable n'est pas moins étonnant. Il suffit en effet d'aciduler la solution de cette matière colorante nitramido-azoïque pour que le groupe amido, qui résistait à l'action du nitrite dans la nitrodiamine devienne attaquant. Le dérivé diazonitro-azoïque qui en résulte se sépare en flocons rouge bleu, difficilement solubles; il se combine avec les amines, les phénols, les amidophénols, leurs acides sulfoniques et carboxyliques pour donner des matières colorantes tétrazoïques de nuance violette qui ne sont solides ni à la lumière ni aux divers réactifs.

Les alcalis caustiques transforment aussi bien le p.-amido-m.-nitrodiazobenzène que le p.-amido-m.-nitrobenzène-azo- β -naphtholdisulfonate de sodium en nitrosamines correspondantes qui ne réagissent plus avec une solution alcaline de sel R mais qui sont transformées de nouveau par les acides minéraux en dérivés diazoïques susceptibles de réagir. L'auteur se réserve la suite de cette étude.

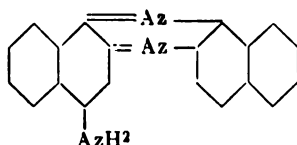
F. REVERDIN.

Constitution des naph tazines; O. FISCHER et R. ALBERT (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2086). — On connaît actuellement deux naph tazines qui toutes deux contiennent les atomes d'azote dans les positions α et β . La première a été préparée par Witt en condensant la β -naphtoquinone avec la naphtylènediamine 1.2; elle est fusible à 275°. L'autre a été trouvée par Mathes en traitant la benzèneazo- β - β -dinaphtylamine avec de l'acide chlorhydrique; la constitution en a été établie par les auteurs en en faisant la synthèse au moyen de la β - β -dinaphtyl- α -nitrosamine.

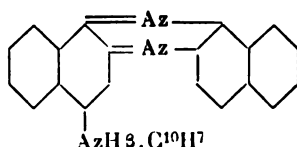
Ces naph tazines sont des corps faiblement basiques qui donnent des solutions possédant une fluorescence caractéristique.

Fischer et Junck ont obtenu une troisième naph tazine fusible à 296° en faisant réagir l' α -nitroso- β -naphtylamine sur la β -naphtylamine en présence de chlorhydrate de β -naphtylamine ; cette azine est très peu soluble et se dissout en vert dans l'acide sulfurique concentré, la solution dans le benzène possède une forte fluorescence.

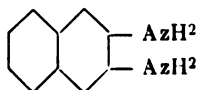
Les auteurs ont reconnu que cette naph tazine est en réalité une anilidonaph tazine dérivée de la para-aminonaph tazine de la formule suivante :



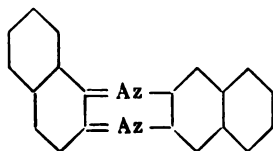
Le dérivé naph talidé possède donc la constitution suivante :



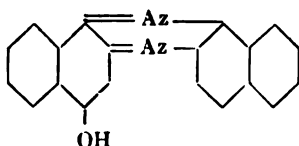
Les auteurs ont préparé une nouvelle naph tazine en condensant la β -naphtoquinone avec la β - β -naphtylènediamine de la constitution suivante :



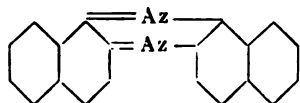
On ajoute à la solution de 1 gramme de β -naphtoquinone dans l'acide acétique glacial, une solution acétique de 1 gramme de 2.3-naphtylènediamine, on laisse reposer dix à douze heures, puis on chauffe au bain-marie pendant quelques minutes ; par l'adjonction d'eau on obtient un précipité brun que l'on fait cristalliser du nitrobenzène. La nouvelle azine se présente sous forme de petites aiguilles fusibles à 240° , elle se dissout en violet rouge dans l'acide sulfurique ; la solution benzénique possède une fluorescence jaune. Cette nouvelle azine correspond à la formule suivante :



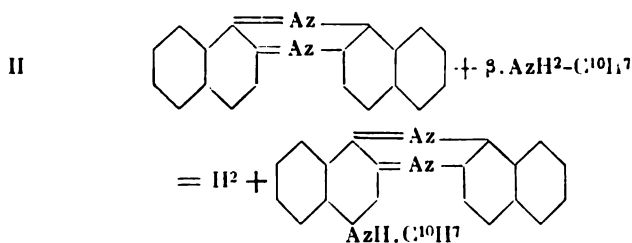
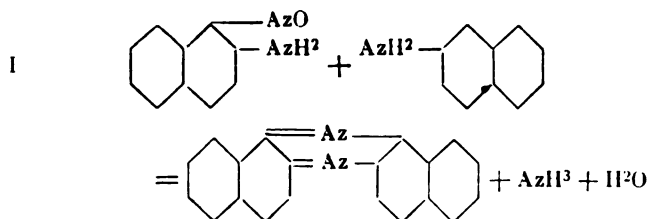
La naphthalido-phénazine, décrite plus haut, se transforme sous l'action de l'acide chlorhydrique à haute température en oxynaph-tazine :



cette dernière, distillée avec de la poudre de zinc, se transforme en naph-tazine :



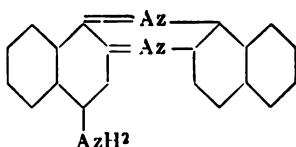
Les auteurs expliquent par les schémas suivants la formation de cette naphthalidonaph-tazine par fusion de la α -nitroso- β -naphtyl-amine avec de la naphtylamine et du chlorhydrate de β -naphtyl-amine :



Dans cette dernière réaction il n'y a pas de dégagement d'hydro-gène, car il se porte sur une molécule de nitrosonaphtylamine qu'il réduit.

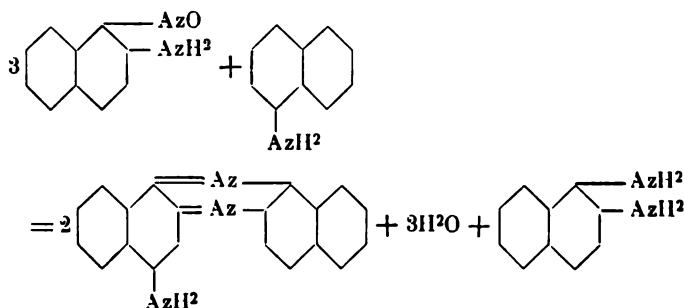
α -aminonaph-tazine symétrique. — Cette naph-tazine se forme par l'action de la nitroso- β -naphtylamine sur l' α -naphtylamine ; elle fond à 275°. Dans cette réaction il se forme toujours un corps

rouge intermédiaire que les auteurs ont étudié, il répond à une α -aminonaphtazine symétrique :



Si l'on veut avoir cette substance comme produit principal, on opère comme suit : on dissout 10 grammes de nitroso- β -naphtylamine, d' α -naphtylamine et de chlorhydrate d' α -naphtylamine dans 500 centimètres cubes d'alcool méthylique, on porte le tout à l'ébullition pendant quelques heures puis on neutralise avec de la soude et chasse l'excès de naphtylamine avec un courant de vapeur. Le résidu cristallise dans le nitrobenzène, en petites aiguilles fusibles à 325° , presque insolubles dans le benzène et dans l'alcool, l'acide sulfurique les dissout avec une couleur violette.

Cette nouvelle substance contient un groupe amino, car elle se laisse diazoter ; en la chauffant avec de l'acide sulfurique en tube scellé, il y a échange du groupe amino contre un groupe hydroxyle. Cette oxynaphtazine, distillée avec de la poudre de zinc, donne la naphtazine, fusible à $242-243^\circ$. Cette condensation doit s'effectuer, d'après les auteurs, d'après le schéma suivant :



Cette aminonaphtazine, fondue avec de la β -naphtylamine donne la naphthalidonaphtazine dont il a été parlé plus haut, fusible à 296° .

Les auteurs donnent le résultat de détermination de grandeur moléculaire des trois naphtazines.

G.-F. JAUBERT.

Synthèses dans la série de la quinazoline; C. PAAL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 258). — Considérations générales sur les mémoires suivants.

Tentatives de synthèse de l'o.-amidophényldihydroquinazoline; G. KROMSCHROEDER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 265).

— *O.-nitrobenzyl-o-nitranilide* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{AzO}^2 \\ \text{CH}^2 - \text{AzH} - C^6H^4 - \text{AzO}^2 \end{smallmatrix}$ —

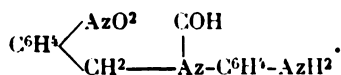
Le mélange de chlorure d'o.-nitrobenzyle et d'o.-nitraniline, chauffé à 130°, se condense partiellement avec formation du produit cherché qui forme de magnifiques lamelles d'un jaune d'or fondant à 137°, peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans le benzène et l'acide acétique; cette substance ne possède aucune propriété basique.

Cette substance n'a pu être ni formylée, ni acétylée.

On obtient avec un rendement à 40 0/0, en partant de l'o.-phénylénediamine, l'o.-nitrobenzyl-o-phénylène-diamine; cette dernière forme de belles aiguilles rouges fondant à 115°, assez solubles dans l'alcool et l'éther, très solubles dans l'acide acétique, l'éther acétique, le chloroforme et le benzène.

Son *chlorhydrate* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{AzO}^2 \\ \text{CH}^2 - \text{AzH} - C^6H^4 - \text{AzH}^2\text{HCl} \end{smallmatrix}$ est peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble à chaud; il se dépose sous forme d'aiguilles blanches fondant à 200°; l'eau le dissocie partiellement en le rougissant.

L'acide formique desséché réagit sur la nouvelle base avec un rendement de moins de 10 0/0; ce produit forme, après cristallisation dans l'alcool étendu de petits cristaux d'un jaune clair qui fondent à 158° et ont pour constitution :



Ce qui prouve cette constitution, c'est que la réduction de cette base nitrée fournit, mais avec de mauvais rendements, l'o.-amido-phényl-dihydroquinazoline, qui, après cristallisation dans l'alcool, forme de petits cristaux d'un jaune clair de fortes propriétés basiques, fondant à 165°.

Son *picrate*, peu soluble dans l'alcool, fond à 184°; son *oxalate* $C^{14}H^{13}Az^3.C^2H^2O^4$ forme des aiguilles blanches, très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

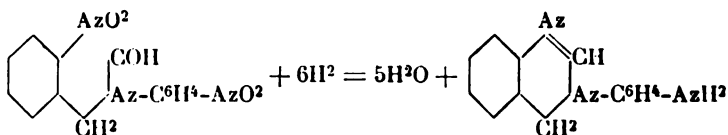
L. BOUVEAULT.

Synthèse de la p.-amidophényldihydroquinazoline; H. POLLER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 34, p. 271). — L'*o*.-nitrobenzyl-*p*.-nitraniline forme de belles et grandes lamelles de couleur de bronze, fondant à 202°, le rendement est de 70 0/0. La poudre de zinc et l'acide acétique le réduisent facilement à l'état de *o*.-amidophényl-*p*.-phénylènediamine qui cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne en beaux cristaux presque incolores, brunissant à l'air et fondant à 114°.

L'*o*.-nitrobenzyl-*p*.-phénylènediamine n'a pu être préparé commodément par l'action de l'éther sur le *p*.-phénylènediamine.

L'*o*.-nitrobenzyl-phényl-*p*.-nitraniline se forme quantitativement par ébullition du dérivé nitré avec de l'acide formique et du formiate de soude desséché. Il forme de courts prismes jaunes, très peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans le benzène et fondant à 155-156°.

La réduction transforme ce produit spontanément en *p*.-amidophényldihydroquinazoline



Cette dernière forme de belles aiguilles blanches fondant à 175°, à peine solubles dans l'eau et la ligroïne, solubles dans l'éther acétique et le benzène, très solubles dans l'alcool et le chloroforme. La base rougit à l'air.

Son *chlorhydrate* $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{Az}^3 \cdot 2\text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}$ est en grandes aiguilles blanches; son *bromhydrate* $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{Az}^3 \cdot 2\text{HBr}$ est assez soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Le *chloroplatinate* $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{Az}^3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ est très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chlorostannite* $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{Az}^3 \cdot (\text{HCl} \cdot \text{SnCl}_2)^3$ fond à 242°, il est soluble dans l'eau.

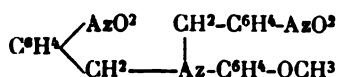
L'*oxalate* forme des aiguilles peu solubles dans l'acide acétique, fondant à 237°; le *picrate* est en aiguilles soyeuses peu solubles dans l'eau et l'alcool, fondant à 199°.

La base traitée par l'alcool et le sodium fournit la *p*.-amidophényl-tétrahydroquinazoline qui cristallise en petites aiguilles blanches fondant à 138°, très solubles dans l'alcool et l'éther acétique, peu solubles dans l'éther, le chloroforme et le benzène; elle devient violette à l'air.

L. BOUVEAULT.

Synthèse de l'o-anisylldihydroquinazoline; W. SCHILLING (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 277). — L'o-nitrobenzyl-o-anisidine forme de belles aiguilles rouges, fondant à 80°; son chlorhydrate est en prismes blancs, fondant à 158°; il est dissocié par l'eau.

En même temps que le produit cherché se forme la di-o-nitrobenzyl-anisidine



qui forme de petites tables jaunes assez peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'acide acétique et le benzène et fondant à 117°; elle ne possède aucune propriété basique.

L'o-amidobenzyl-o-anisidine forme de grandes aiguilles blanches fondant à 95°.

L'o-nitrobenzyl-formyl-o-anisidine est en beaux prismes fondant à 82°; une réduction prudente le transforme dans le dérivé amidé correspondant qui forme des aiguilles blanches fondant à 98°.

L'action de l'acide formique sur l'o-amidobenzyl-o-anisidine ci-dessus déduite ne fournit pas de dérivé formylé, mais directement l'o-anisylldihydroquinazoline qui constitue une base huileuse; son chlorhydrate $\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O} \cdot \text{HCl}$ fond à 128°; son chlorostannite $\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O} \cdot \text{HCl} \cdot \text{SnCl}_2$ fond à 140°, son picrate à 197°.

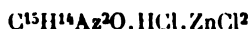
L'o-anisylldihydroquinazoline est obtenue par réduction de la précédente au moyen de sodium et d'alcool; elle forme des aiguilles groupées fondant à 96°, solubles dans les dissolvants habituels.

L. BOUVEAULT.

Synthèse de la p-anisylldihydroquinazoline; W. SCHILLING (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 283). — L'o-nitrobenzyl-p-anisidine forme de belles lamelles écarlates fondant à 73°; son chlorhydrate est un sel blanc fondant à 185°.

Son dérivé formylé est en courtes aiguilles fondant à 69° dont la réduction donne la p-anisylldihydroquinazoline en tables transparentes fondant à 115°.

Le chlorhydrate fond à 207°, le chlorozincate



est très soluble, le chloroplatinate $(\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O} \cdot \text{HCl})^2\text{PtCl}_4$ est peu soluble dans l'eau; le picrate fond à 181°.

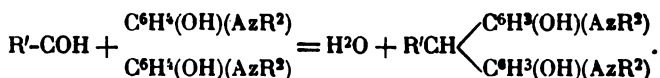
L'acide bromhydrique désalcyle cette base et fournit la p-oxyphényldihydroquinazoline qui fond à 135°.

Au contraire, la réduction la transforme en *p.-anisyltétrahydroquinazoline*, belles lamelles nacrées, fondant à 134°.

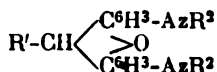
L. BOUVEAULT.

Sur les matières colorantes du groupe de la pyronine; F. BIEHRINGER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 217). — Sous le nom de *pyronine* les maisons F. Bayer et C^o, d'Elberfeld, et A. Léonhardt et C^o, de Mülheim, livrent une couleur basique rouge qui teint les fibres animales sans mordant et les fibres végétales mordancées à la manière des rhodamines, mais avec des nuances qui lui sont propres et sont très pures.

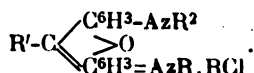
On peut généraliser le nom de pyronines à des couleurs analogues provenant de la condensation des aldéhydes avec le m.-diméthyl ou diéthylamidophénol. Cette condensation se fait suivant le schéma



Le nouveau produit peut être déshydraté en donnant naissance au produit

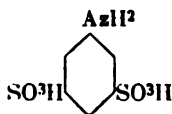


qui est la leucobase d'une *pyronine* que l'oxydation transforme alors en *pyronine*

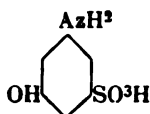


Jusqu'ici les pyronines ont été mises dans le commerce à l'état de *chlorozincates* et la seule aldéhyde employée est l'aldéhyde méthylique.

Matières premières. — Pour obtenir industriellement les m.-diméthyl ou diéthylamidophénol on part de l'acide aniline-m.-sulfonique que la sulfonation transforme en un acide disulfonique



que la fusion ménagée avec les alcalis transforme en acide m.-amidophénolsulfonique



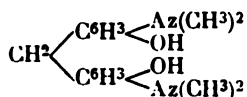
(brevets allemands, n° 74,111, du 25 décembre 1891). Cet acide sulfonique, en solution alcaline ou neutre, est traité par l'alcoyl-sulfate correspondant et l'on a simultanément la désulfonation et la monoalcoylation ; le dérivé monoalcoylé du phénol est ensuite transformé par le même réactif en dérivé dialcoylé (brevets allemands, n° 82,765, du 31 octobre 1894).

Les deux phénols substitués ainsi obtenus sont solubles à la fois dans les acides et dans les alcalis, on peut les purifier par dissolution dans la ligroïne chaude qui ne dissout pas les portions résineuses. On peut aussi les soumettre à la distillation dans le vide suivie d'une cristallisation dans la ligroïne, ou mieux le sulfure de carbone.

Le m.-diméthylamidophénol est peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acétone et le sulfure de carbone chaud, moins soluble dans la ligroïne chaude, d'où il se sépare en buissons d'aiguilles ; il fond à 85°. Il est soluble dans les acides et dans les alcalis, soluble également à chaud dans les carbonates alcalins ; sa solution dans les acides n'est pas précipitée par l'acétate de sodium. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal et le chlorure d'or. Il est très aisément benzoylé par la méthode de Schotten Baumann.

Le m.-diéthylamidophénol possède des propriétés très voisines ; il fond à 78°.

Condensation avec les aldéhydes grasses. — La condensation avec l'aldéhyde formique se fait en solution alcoolique et sans agent condensant ; le rendement est de 50 0/0. Le produit de condensation



est purifié par cristallisation dans le benzène. Le tétraméthyl-di-amidodioxidiphénylméthane est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène, peu soluble dans le pétrole léger et la ligroïne ; il se colore rapidement en rose à l'air et fond à 178°.

Son chlorhydrate $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{Az}^2\text{O}^2 \cdot 2\text{HCl} + \text{H}^2\text{O}$ forme des tables

hexagonales de couleur rose, qu'on peut faire recristalliser dans l'acide chlorhydrique étendu.

Le *chloroplatinate* $C^{17}H^{22}Az^3O^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4$ forme des tables hexagonales, très peu solubles dans l'eau.

Le *sulfate* est peu soluble; le *chlorozincate* cristallise en aiguilles groupées en étoiles assez solubles.

Le *dérivé benzoylé* est préparé en liqueur alcaline; son chlorhydrate forme des aiguilles blanches fondant à $72-73^\circ$ et très hygroscopiques.

Ce dérivé benzoylé, dissous dans l'acide acétique, fournit, avec le bioxyde de plomb, une liqueur bleue qui est décolorée par les alcalis; la base non benzoylée ne fournit pas cette réaction.

La condensation avec le m.-diéthylamidophénol se fait dans des conditions analogues. Le *tétraéthylamidodioxydiphénylméthane* forme de beaux cristaux fondant à 168° , se colorant à la surface en violet.

L'acétate de sodium le précipite de ses solutions acides; il est assez soluble dans l'alcool et le xylène chaud, moins soluble dans l'esprit de bois.

Le sulfate $C^{21}H^{30}Az^2O^2 \cdot SO^4H^2$ est en prismes courts.

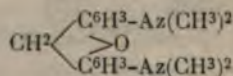
Le *dérivé benzoylé* donne également une liqueur bleue avec le peroxyde de plomb.

L'aldéhyde acétique se condense avec le m.-diméthylamidophénol, mais il faut l'action d'un agent de condensation, l'acide chlorhydrique. Le produit de condensation du *tétraméthylamidodioxydiphénylméthane* est purifié par cristallisation dans l'alcool; il forme des aiguilles d'un blanc pur fondant à 167° .

Le *dérivé benzoylé* ne fournit pas de coloration bleue.

Déshydratation du produit de condensation. — La déshydratation se fait en chauffant pendant trois heures au bain-marie le *tétraméthylamidodioxydiphénylméthane* dissous dans 5 fois son poids d'acide sulfurique concentré.

L'anhydrobase ou *tétraméthylamidodiphénylméthanoxyle*



est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole; il fond à 116° . Il est très soluble dans l'éther, l'acétone et la ligroïne chaude.

L'oxydation de cette leucobase de matière colorante est assez délicate, à cause de la facile résinification du produit obtenu. On

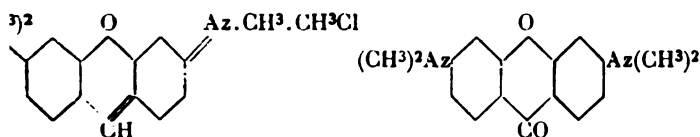
l'oxydation de la leucobase dissoute dans le benzène, à l'aide du chloranile, également dissous dans le benzène. La matière obtenue se dépose sous forme de chlorhydrate, masse volumineuse et insoluble.

L'oxydation peut aussi se faire en liqueur aqueuse, au moyen du permanganate de sodium en solution très étendue. La base libre se dissout dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone, est peu soluble dans le benzène chaud. Les solutions dans l'alcool, l'acétone et le chloroforme sont rouges avec une fluorescence jaune; les solutions dans le benzène, le sulfure de carbone, l'éther et l'acide acétique ne possèdent pas de fluorescence. L'acide acétique provoque la formation de la coloration rouge et de la fluorescence

La base libre ne cristallise pas, mais son chlorhydrate cristallise facilement; il suffit de reprendre le produit brut de l'oxydation au chlorhydrate par l'acide chlorhydrique à 20 0/0; il forme de longs cristaux à éclat bleu d'acier qui contiennent $C^{17}H^{18}Az^2O \cdot 2HCl + H^2O$. Placé au bain de xylène, le chlorhydrate devient vert en prenant la composition $C^{17}H^{18}Az^2O \cdot HCl + \frac{1}{3}H^2O$.

Le chloroplatinate est en prismes verts de composition $^3Az^2O \cdot HCl] \cdot 2PtCl^4$.

Après l'oxydation qui donne naissance à la pyronine, il se fait un acte d'oxydation plus avancé, le tétraméthyldiamidoxanthone



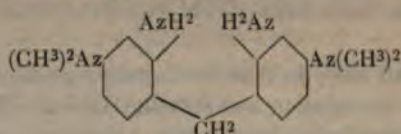
l'obtention de ce produit se fait pour le mieux au moyen de ferripyronine en solution alcaline. Cette xanthone cristallise dans l'alcool en prismes jaunes, fondant à 240-242°, solubles dans l'alcool ordinaire, l'acétone, l'éther acétique, le chloroforme, le sulfure de carbone, le xylène, assez solubles dans le benzène, peu solubles dans l'éther et la ligroïne.

Le chloroplatinate $2(C^{17}H^{18}Az^2O^2 \cdot HCl)PtCl^4$ est une poudre cristalline d'un jaune rouge.

Le bromure en solution acétique fournit un dérivé tribromé $^3Br^3Az^2O^2 \cdot 3HBr$ cristallisé en aiguilles jaunes.

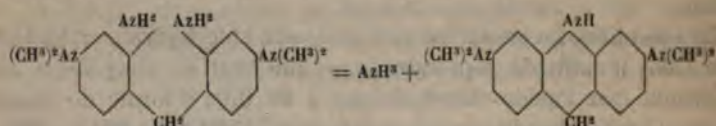
La constitution de la pyronine est établie par sa synthèse au départ du tétraméthyldiamidodiphénylméthane, dont le dérivé di-oxo forme des prismes rouges fondant à 190-191°.

La réduction par l'étain transforme le dérivé dinitré en diamidé fondant à 142° et dont la constitution est



On l'obtient en condensant l'aldéhyde formique avec la diméthyl-m.-phénylènediamine, ce qui établit sa constitution.

Ce *tétraméthyltétramidodiphénylméthane* chauffé pendant plusieurs heures à 140° avec de l'acide chlorhydrique, perd une molécule d'ammoniaque et fournit une dihydroacridine

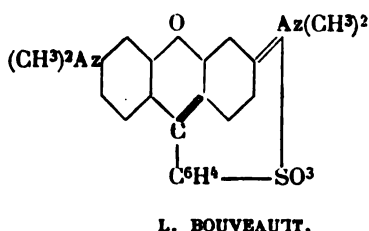
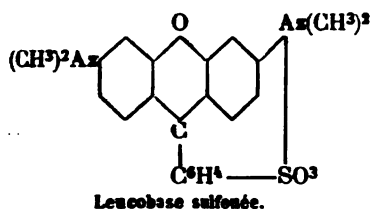


Cette base fond à 181-182°. Sa formation à l'aide du dérivé dinitré établit la constitution de ce *dérivé dinitré*. La diazotation du produit qui lui a donné naissance fournit un dérivé di-ortho-dihydroxylé, qui doit être identique à celui qui a été préparé par condensation avec le diméthylamidophénol; on a, en effet, constaté que son dérivé benzoylé donnait, avec le bioxyde de plomb, la coloration bleue caractéristique.

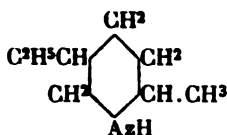
Sur les rosamines. — L'aldéhyde benzylique se condense avec le diméthyl-m.-amidophénol au contact de l'acide sulfurique concentré; le produit de condensation est purifié par cristallisation dans le benzène; il est d'un rose clair et fond en rougissant à 176°. Ce corps est peu soluble dans l'alcool et le benzène chauds, assez soluble dans l'acétone, l'éther acétique et le xylène. Ce composé, de la famille de la leucobase du vert malachite, est le tétraméthyl-diamidodioxitriphénylméthane.

L'acide sulfurique concentré le condense à la température du bain-marie; on obtient, en neutralisant avec la soude, un précipité floconneux qui, après cristallisation dans l'esprit de bois, forme des tables quadrangulaires, peu solubles, qui constituent une leucobase du groupe de la pyronine; son point de fusion n'est pas net, car elle contient des produits minéraux, c'est le sulfonate de sodium de la leucobase. Son oxydation par le chlorure ferrique fournit la matière colorante qui se précipite en petites aiguilles qu'on peut faire recristalliser dans l'eau chaude et dans beaucoup d'alcool. On obtient ainsi des lamelles d'un vert d'or, dont les solutions dans

l'eau et l'alcool sont rouges et possèdent une belle fluorescence jaune. Cette substance se charbonne avant de fondre ; elle contient encore le groupe sulfonique. L'auteur représente la leucobase sulfonée et la matière colorante par les deux schémas :



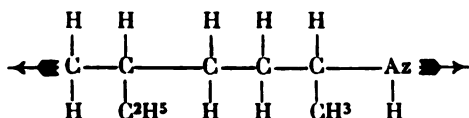
Sur les copellidines stéréoisomériques ; L. LÉVY et R. VOLLFENSTEIN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1959). — Par réduction de la collidine, on obtient une isocopellidine



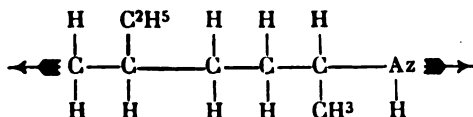
qui est stéréoisomérique avec la copellidine déjà connue.

Le chlorhydrate d'isocopellidine est très soluble dans l'acétone et très hygroscopique. Ces deux propriétés permettent de le séparer du même sel de copellidine formé simultanément. Lorsqu'on a mis ces deux bases en liberté, on les transforme en leurs variétés actives par combinaison avec l'acide tartrique droit. Les auteurs donnent sous forme de tableau, les propriétés des 6 copellidines stéréoisomériques ainsi obtenues.

La stéréoisomérisie de ces bases s'explique par la différence de position des groupements méthyle et éthyle. Dans un cas, en effet, ces groupements se trouveront en position cis :



dans l'autre, ils occuperont la position trans :



A. DESGREZ.

Sur l'isopipécoline de Ladenburg; W. MARCKWALD (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1293). — L'auteur rappelle qu'il a montré que l'isopipécoline de Ladenburg n'est autre qu'une pipécoline active, partiellement racémisée. Il insiste de nouveau sur les faits déjà publiés qui l'ont conduit à cette opinion, corroborée d'ailleurs, à son avis, par les expériences mêmes de M. Ladenburg. A. DESGREZ.

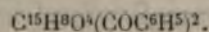
Sur les dérivés de la flavone (III); P. FRIEDLANDER et R. LÖWY (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2430; voir *Bull.*, t. 16, p. 1725). — L'un des auteurs et Rüdrt ont précédemment parlé des combinaisons qui se forment par l'action des benzaldéhydes sur le chlorure d'o.-oxyacétophénone qu'ils ont considérées comme des dérivés de la flavone et comme ayant un certain rapport avec les matières colorantes végétales jaunes, telles que la fisétine, la quercétine etc. Kesselkaul et Kostanecki ont mis en doute cette interprétation de la réaction. Les auteurs qui ont déjà répondu à quelques-unes de leurs critiques, en réfutent encore d'autres et continuent l'étude de la classe des composés qu'ils ont découverte.

Les nouveaux dérivés de la flavone qu'ils décrivent ont été préparés en ajoutant une petite quantité de lessive de potasse concentrée à la solution dans l'eau ou dans l'alcool étendu de molécules égales de chlorgallacétophénone et de la benzaldéhyde; la réaction qui, dans le plus grand nombre de cas, se fait assez rapidement à froid, peut être suivie, grâce à la coloration intense qu'elle provoque. La solution alcaline a été précipitée par un acide et le produit de condensation cristallisé dans l'alcool ou dans l'acide acétique cristallisable. On obtient des combinaisons identiques lorsqu'on opère la condensation de la benzaldéhyde avec l'anhydroglycopyrogallol en solution alcaline ou en solution acide.

Chlorgallacétophénone et benzaldéhyde. — Lorsqu'on ajoute, à la solution alcoolique du produit de condensation déjà décrit, de l'acide chlorhydrique concentré, il se colore en rouge intense et il se dépose de jolies aiguilles rouges que les auteurs supposent être un produit d'addition d'acide chlorhydrique et de la dioxyflavone.

Ils ont préparé, en outre, les sels de plomb, d'oxyde de fer, d'alumine et de baryum de la dioxyflavone; ce dernier sel cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles violet foncé.

Le dérivé *dibenzoylé* cristallise en aiguilles fusibles à 192°, 5-194° et correspond à la formule



En faisant réagir l'iode de méthyle en présence de lessive de

soude sur la solution de la dioxyflavone dans l'alcool méthylique, on obtient principalement l'*éther monométhylique* en aiguilles jaunes, fusibles à 158°, solubles en orange dans l'acide sulfurique concentré.

L'*éther diméthylique* neutre, préparé en chauffant en tube scellé à 100-120°, est en aiguilles jaunes, fusibles à 148-149°,5, solubles dans l'acide sulfurique concentré en orange.

Les réducteurs transforment la dioxyflavone en une substance incolore, peu stable, dont l'étude n'est pas terminée.

Chlorgallacétophénone et aldéhyde salicylique. — Le produit de condensation cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles jaunes, fusibles à 214-216°.

Il se dissout en violet rouge dans la lessive de soude, en orange dans l'acide sulfurique concentré.

Son *dérivé triacétylé* est en aiguilles blanches et soyeuses, fusibles à 160°.

Chlorgallacétophénone et m.-oxybenzaldéhyde. — La trioxyflavone, obtenue en condensant ces deux composés, cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 221-223°, présentant les mêmes caractères que son isomère.

Son *dérivé triacétylé* est en aiguilles blanches et soyeuses, fusibles à 166-167°; son *dérivé tribenzoylé* fond à 173°, il est presque insoluble dans l'alcool, un peu plus facilement soluble dans l'acide acétique cristallisable.

La *chlorgallacétophénone et la p.-oxybenzaldéhyde* ne se condensent pas d'une manière aussi nette que les précédents; cependant la trioxyflavone a pu être obtenue sous la forme de cristaux rhomboédriques jaunes, fusibles à 220°; son *dérivé triacétylé* est en aiguilles blanches, fusibles à 199-201°.

Avec la *m.-nitrobenzaldéhyde*, on obtient un produit de condensation qui se distingue par un grand pouvoir de cristallisation; aiguilles rouge jaune, fusibles à 219-221°.

Le *dérivé acétylé* fond à 218-219°.

La *diméthylamidodioxyflavone* obtenue en condensant la chlorgallacétophénone avec la diméthyl-p.-amidobenzaldéhyde est en feuillets brillants, rouge foncé, fusibles à 203°, et très difficilement solubles. Son *dérivé acétylé* est en aiguilles rouge clair, fusibles à 182°.

Le produit de condensation de la *dichloraldéhyde* et de la *chlorgallacétophénone* est en aiguilles jaunes, fusibles à 210°; son *dérivé acétylé* fond à 189-191°.

Les produits de condensation du *pipéronal* avec les oxyacéto-

phénones chlorées sont caractérisés par leur grand pouvoir de cristallisation et par l'intensité de leur coloration.

Celui qui dérive de la chlorgallacétophénone est en belles aiguilles rouge jaune, fusibles à 221°, solubles dans l'acide sulfurique en rouge fuchsine.

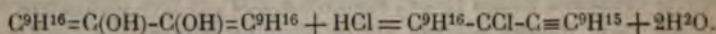
Contrairement à ce qui a été remarqué pour les dérivés acétylés précédents, le *dérivé diacétylé* de ce produit de condensation est en aiguilles franchement colorées en jaune; son *dérivé dibenzoylé*, également jaune, fond à 178°.

La chlorgallacétophénone se condense avec le furfural comme avec les aldéhydes aromatiques; le produit qui en résulte ressemble beaucoup par ses caractères physiques au précédent; il cristallise dans l'alcool étendu en jolies aiguilles jaunes, fusibles à 224-225°, solubles dans l'acide sulfurique concentré en rouge jaune.

Son *dérivé diacétylé* cristallise dans l'acide acétique en aiguilles soyeuses, fusibles à 201°, dont la coloration jaune pâle paraît propre à ce composé.

F. REVERDIN.

Recherches sur la série du camphre. — Camphopinacone; Ern. BECKMANN, A. STOCK et M. GALLAS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 292, p. 1 à 31; voir *Bull.* (3), t. 16, p. 803). — La *camphopinacone* $C^{20}H^{34}O^2$ (poids moléculaire déduit d'expériences ébullioscopiques) dérivée du camphre droit par l'action du sodium, en solution étherée ou, de préférence en solution dans un liquide peu volatil, est sans odeur ni saveur. Elle est dextrogyre $[\alpha]_D = -26^{\circ}8'$ à $-27^{\circ}2'$ et cristallise en tétraèdres ou en octaèdres tronqués, du type orthorhombique (détermination de M. W. Ramsay). Dans le but d'y démontrer la présence de deux groupes OH, elle a été traitée par l'isocyanate de phényle: la réaction n'a lieu qu'à 210° et fournit un produit fusible à 150°, qui constitue peut-être l'uréthane décrite plus loin. L'anhydride acétique est sans action à 150°. Il n'en est pas de même de HCl et des chlorures d'acides. L'action de $POCl^3$, de C^2H^3OCl et de HCl, en solution étherée fournit la *chloropinaconane* ou *chlorure* $C^{20}H^{31}Cl$, fusible à 75°; $[\alpha]_D = +44^{\circ}10'$ à $+46^{\circ}30'$, formée d'après l'équation



La *bromopinaconane* $C^{20}H^{31}Br$, produite en solution étherée par l'action de HBr gazeux, cristallise en prismes incolores, fusibles à 103°.

Méthanoxypinaconane α $C^{20}H^{31}(OCH^3)$. — Elle a été obtenue en cherchant à faire cristalliser le chlorure dans l'alcool méthy-

lique et cristallise en aiguilles aplaties, fusibles à 98°. Sa constitution (présence du groupe OCH^3) a été contrôlée par l'action de l'isocyanate de phényle qui fournit le méthylphényluréthane. On obtient un isomère β , instable lorsqu'on traite le chlorure ou le bromure, dissous dans l'éther, par le méthylate de sodium, puis par l'eau. Cet isomère cristallise dans le méthanol en aiguilles étoilées, fusibles à 67°. Il est converti dans l'éther α par l'action à chaud de l'alcool méthylique mélangé d'acide sulfurique. L'éther α a pour pouvoir rotatoire — 78°20' à — 81°48', tandis que pour l'éther β , on a $[\alpha]_D = -133^{\circ}30'$.

L'éthanoxypinaconane α $\text{C}^{20}\text{H}^{31}\text{OC}^2\text{H}^5$, a été obtenue par cristallisation du chlorure dans l'alcool, ainsi que par l'action de l'alcool sulfurique bouillant sur l'éther méthylique (la transformation inverse se produit également). Cristallisé dans l'acétone, cet éther fond à 58°. Son isomère β cristallise dans l'acétone en gros prismes fusibles à 73°. La *proponaxypinaconane* $\text{C}^{20}\text{H}^{31}\text{OC}^3\text{H}^7$ n'a été obtenue que sous une forme, en aiguilles incolores, fusibles à 86°.

Le *pinaconanol* $\text{C}^{20}\text{H}^{31}\text{OH}$ a été obtenu par l'action de l'oxyde d'argent humide sur le chlorure ou le bromure dissous dans l'acétone. Il cristallise dans l'éther de pétrole en cristaux fusibles au-delà de 120° et ressemblant à la pinacone.

Uréthane $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH.CO.OC}^{20}\text{H}^{31}$. — La présence du groupe OH dans le pinaconanol a été démontrée par l'action de l'isocyanate de phényle qui fournit cette uréthane, cristallisable dans un mélange d'éther et de pétrole léger en cristaux confus, fusibles à 161°.

L'action à chaud de l'acide acétique cristallisable sur le pinaconanol fournit le *dérivé acétylé* stable α $\text{C}^{20}\text{H}^{31}\text{O}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})$, longues aiguilles fusibles à 74°. A froid, on obtient l'*isomère* β , instable, cristallisant dans l'acétone en prismes fusibles à 109°.

Pinaconène, $\text{C}^{20}\text{H}^{30}$. — Ce carbure dérive du chlorure $\text{C}^{20}\text{H}^{31}\text{Cl}$ par l'action de l'eau à 150° ou par ébullition avec l'acide sulfurique étendu. Soluble dans l'éther, l'acétone, le benzène, peu dans l'alcool, il cristallise en cristaux plumeux, fusibles à 55-56°. Il résulte aussi de l'action de AzH^3 sec sur le chlorure.

Le pinaconène fixe HCl et HBr pour donner le chlorure et le bromure correspondants. Le chlorure de nitrosyle paraît aussi donner le chlorure (fusible à 150°, mais après que le produit a bruni avec dégagement de gaz). Le brome conduit à un *dibromure* $\text{C}^{20}\text{H}^{30}\text{Br}^2$ qui cristallise dans l'éther de pétrole et fond à 157°. Traité par l'oxyde d'argent humide, ce dibromure fournit un composé fusible à 150° et cristallisable dans le benzène.

Le pinaconène, ainsi que la pinacone donnent, par l'action de l'acide iodhydrique, le *pinaconane* $C^{20}H^{32}$, carbure saturé qui cristallise dans l'acétone en petits cristaux fusibles à 98° .

L'oxydation du pinaconène par le mélange chromique bouillant fournit un produit $C^{20}H^{30}O$, cristallisable dans le méthanol et dans l'éther et fondant à 70° . Le pinaconanol a donné de même un produit fusible à 109° qui reste à étudier.

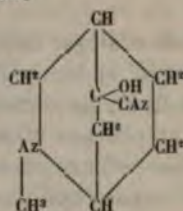
La *pinacone du camphre gauche* ne diffère de celle du camphre droit que par son pouvoir rotatoire, qui est dextrogyre : $[\alpha]_D = +26^{\circ}31'$ (en solution benzénique).

Suivent quelques considérations théoriques sur la constitution de la camphopinacone et de ses dérivés.

ED. WILLM.

Sur la constitution du camphre et de ses dérivés ; J. BREDT (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 292, p. 55 à 132). — Ce long mémoire complète les notes antérieures de l'auteur [*V. Bull.* (3), t. 12, p. 565 ; t. 14, p. 592 et 1466 ; t. 15, p. 135].

Sur la tropinone et la nortropinone ; R. WILLSTAETTER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1575). — L'auteur s'est proposé d'obtenir un isomère de l'ecgonine dans lequel l'oxhydyle occupât la position α par rapport au carboxyle, c'est-à-dire une α -ecgonine. Il part de la tropinone, produit d'oxydation de la tropine, récemment découvert par lui. Par fixation d'acide cyanhydrique sur la molécule de ce corps, il obtient le composé

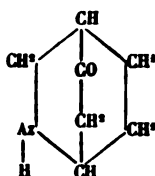


peu soluble dans l'eau, dédoublable en acide cyanhydrique et tropinone par la seule action de l'air humide, se détruisant rapidement par les alcalis à froid. Peu soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène, cette cyanhydrine cristallise, de sa solution dans l'éther acétique, en longs prismes brillants qui fondent à 145° en reformant les corps générateurs.

Elle se saponifie par l'acide chlorhydrique en donnant une α -ecgonine, corps très hygroscopique, de réaction neutre, très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

L'auteur a cherché à étendre à d'autres bases alcooliques de la série tropique le procédé d'oxydation ménagée, par l'acide chromique, qui lui a permis de passer de la tropine à l'acétone correspondante, la tropinone. La scopoline ne s'est pas prêtée à cette réaction, mais la tropigénine $C^8H^{13}AzO$, que Merling a obtenue par oxydation de la tropine par le permanganate de potassium, a donné l'aminocétone $C^7H^{11}AzO$, pour laquelle l'auteur propose le nom de nortropinone.

Merling a montré que la tropigénine est une base secondaire, se formant, à partir de la tropine, par remplacement du groupement méthyle relié à l'azote par un atome d'hydrogène. Il en résulte, pour la nortropinone, une constitution analogue à celle de la tropinone



Pour obtenir la tropigénine, on agite une solution de tropine alcalinisée avec une solution de permanganate de potassium, en maintenant la température inférieure à 0° . La base est ensuite transformée en chlorhydrate que l'on fait cristalliser. Mise en liberté par un alcali, elle est enlevée par l'éther d'où elle cristallise facilement, tandis que la tropine et les produits secondaires formés restent en solution. La tropigénine est purifiée une dernière fois en passant par son carbamate qui fond à 166° en dégageant de l'acide carbonique.

L'auteur a préparé la n.-benzoyltropigénine $C^7H^{12}OAz.COC^6H^5$, qui fond à 125° .

La nortropinone $C^7H^{11}AzO$ s'obtient en oxydant 20 grammes de carbamate de tropigénine par 9 grammes d'acide chromique. La température de la réaction atteint 55 à 65° . On peut extraire ensuite l'acétone, de la solution alcalinisée, à l'aide d'éther d'où elle cristallise très lentement en fixant l'humidité et l'acide carbonique de l'air. Distillée à la pression ordinaire, elle se décompose en dégageant de l'ammoniaque. Très soluble dans l'eau, l'alcool et le benzène, elle se dissout très difficilement dans la ligroïne. Son point de fusion est de $69-70^\circ$.

La nortropinone est une base forte, précipitant un certain nombre d'oxydes métalliques de leurs sels. Avec l'acide phosphomolyb-

dique, elle donne un précipité jaune verdâtre ; elle forme une hydrazone de consistance huileuse avec la phénylhydrazine.

Le carbamate de cette base fond à 110-111° et le chlorhydrate à 201° en se décomposant. L'auteur a également préparé le chloroplatinate qui se décompose, avant de fondre, au-dessus de 200°. Le chloraurate fond à 168° et le picrate à 159-160°.

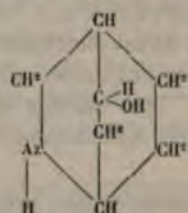
La nortropinone traitée, à l'état de chlorhydrate, par le nitrite de sodium, donne un dérivé nitrosé $C^7H^{10}OAz.AzO$, cristallisé en aiguilles jaunes fondant à 127°.

La nortropinonoxime $C^7H^{11}Az.AzOH$ est très soluble dans l'eau chaude, très peu dans l'éther, le benzène, l'éther acétique et l'acétone. Elle fond à 181-182°. Son dérivé n.-benzoylé $C^7H^{10}Az(COC^6H^5).AzOH$, insoluble dans la ligroïne, est très soluble dans l'alcool et l'éther.

A. DESGREZ.

Sur la ψ -tropigénine ; R. WILLSTAETTER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1636). — La ψ -tropigénine s'obtient par réduction de la nortropinone $C^7H^{11}AzO$, avec l'alcool éthylique et le sodium. Après entraînement de l'alcool par la vapeur d'eau, on extrait la base à l'aide d'éther. Par évaporation, ce solvant laisse déposer la ψ -tropigénine à l'état huileux. Elle est de nouveau dissoute dans un mélange d'alcool et d'éther et, par un courant d'acide carbonique, transformée en carbamate. Ce sel fond à 138-140° en dégageant de l'acide carbonique. Il n'est pas hygroscopique, mais très soluble dans l'eau. L'acide picrique et le chlorure de calcium ne le précipitent qu'à chaud. Si on fait agir la lessive de soude, on en sépare la ψ -tropigénine qui se dépose en aiguilles très fines, solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais très peu solubles dans l'éther.

Oxydée par l'acide chromique, cette base donne l'acétone correspondante. La combinaison de cette dernière avec l'acide carbonique fond à 111° ; son sel double d'or fond à 167-168° et son oxime à 182°. Ces points de fusion démontrent que la ψ -tropigénine donne la nortropinone, c'est-à-dire la même acétone que la tropigénine. L'auteur représente ces deux bases par la même formule

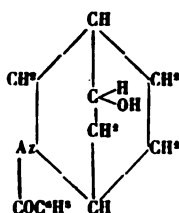


Tropigénine et ψ -tropigénine.

Le sel double d'or de la ψ -tropigénine $C^7H^{13}AzO.HClAuCl^3$ fond à $211-212^\circ$ en se décomposant et le sel de platine correspondant $[C^7H^{13}AzO.HCl]^2.PtCl^4$ fond vers 240° . Le premier de ces deux sels, préparé avec la tropigénine de Merling, fond à $215-216^\circ$, et le second, obtenu avec la même base, fond vers 247° .

Le dérivé benzoylé de la ψ -tropigénine $C^7H^{12}OAz.COC^6H^5$ se différencie également du même composé de la tropigénine par ses solubilités dans divers milieux et, surtout, par son point de fusion. Il fond à $165-166^\circ$, la benzoyltropigénine fondant à $125-126^\circ$.

Ces différences indiquent donc encore ici deux composés correspondant à la même formule de constitution

Benzoyltropigénine et benzoyl- ψ -tropigénine.

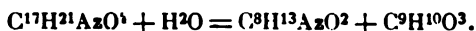
A. DESGREZ.

Sur l'hyoscine; O. HESSE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1771). — M. Landenburg, qui découvrit cette base, lui avait assigné la formule $C^{17}H^{23}AzO^3$. L'auteur a montré antérieurement qu'elle répond à la formule $C^{17}H^{21}AzO^4$. Il confirme cette formule par la préparation de deux sels caractéristiques, le sel d'or et le bromhydrate.

Le premier, cristallisé en petites feuilles brillantes, fond à 198° . Le second cristallise avec 3 molécules d'eau, qu'il perd par dessiccation sur l'acide sulfurique à la température ordinaire. Il fond alors à 181° et dévie à gauche le plan de polarisation

$$[\alpha]_D = -25^\circ, 7.$$

Si on le traite par la lessive de potasse, en élevant légèrement la température, son pouvoir rotatoire diminue. Il se produit, en effet, le dédoublement :



Et l'acide tropique qui prend naissance, se transforme peu à peu en acide atropique :



On obtient donc, finalement, de l'oscine $C^8H^{13}AzO^3$, et de l'acide

atropique. Les carbonates et bicarbonates alcalins sont sans action sur le même bromhydrate.

A froid, la potasse, la soude, la baryte ou la chaux hydratées, réagissent sur ce sel en mettant l'alcaloïde en liberté. A chaud, elles provoquent le dédoublement indiqué plus haut, qui n'a pas lieu avec l'ammoniaque et l'oxyde d'argent. A. DESGREZ.

Action de la morphine et de l'acétanilide sur des mélanges de sels ferriques et de ferricyanure de potassium ; Ed. SCHAER (*Arch. d. Pharm.*, t. 234, p. 248). — La morphine réduit le perchlorure de fer comme elle réduit le ferricyanure de potassium. En solution neutre, la réduction se fait plus énergiquement avec le premier de ces sels ; en milieu acide, c'est le contraire qui a lieu. En agissant sur un mélange de ces deux sels, la morphine donne un précipité bleu, formé principalement de bleu de Prusse, mais renfermant toujours une proportion relativement faible de bleu de Turnbull.

L'acétanilide réduit les deux sels précédents, mais moins énergiquement que la morphine. Si on la met en contact avec un mélange des deux, elle donne naissance, en liqueur neutre, à un précipité bleu constitué surtout par du bleu de Turnbull, et, en liqueur fortement acide ou simplement, en liqueur neutre, mais portée à 90°, à un précipité renfermant, en majeure partie, du bleu de Prusse.

La morphine et l'acétanilide ne donnent pas de précipité bleu avec des mélanges d'acétate ferrique et de ferricyanure ; elles n'exercent ainsi aucune action réductrice sur le premier, comme, probablement, sur le second de ces sels. A. DESGREZ.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Le nitrobenzène comme solvant dans les recherches cryoscopiques ; G. AMPOLA et E. CARLINFANTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 28, II, p. 76). — Les essais cryoscopiques faits dans l'acide acétique glacial donnent toujours des abaisséments moléculaires normaux ; dans le benzène, au contraire, les corps contenant un oxydyle se comportent d'une façon tout à fait irrégulière ; il en est de même pour le paraxylène, le bromoforme et les dissolvants neutres.

Ces anomalies ont été expliquées par la formation des soi-disant solutions solides, dues à l'analogie entre le dissolvant et la substance dissoute. Dans le but d'étendre nos connaissances cryoscopiques, les auteurs se sont proposé d'étudier le pouvoir dissolvant du nitrobenzène.

Le nitrobenzène a été introduit dans les méthodes cryoscopiques par Raoult, lequel cryoscopa dix-huit substances dans ce solvant ; de ces expériences, il conclut que le nitrobenzène se comporte à l'égard des alcools et des acides comme le benzène. Le nitrobenzène a été rarement employé dans la cryoscopie ; Dahms a étudié récemment le point de congélation de mélanges de nitrobenzène et de benzène, de bromure d'éthylène, d'acide acétique, de phénol et de menthol.

Le nitrobenzène qui a servi à ces expériences a été purifié par des lavages au carbonate de soude, puis a été distillé dans le vide. Par des cristallisations répétées, on a obtenu un produit fusible à 3°,84.

Pour une nitrobenzine fusible à 5°,28, Peterson a trouvé une chaleur latente de fusion égale à 22,3. Cette valeur donne pour la constante de l'abaissement moléculaire, en employant la formule de Van't Hoff, le chiffre 68,6, qui correspond bien aux résultats obtenus par les auteurs.

Des nombreux résultats exposés par les auteurs, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Les substances suivantes ont un abaissement moléculaire normal : p.-xylène, thiophène, véralol, naphthalène, bromoforme, chloroforme, bromobenzène, bromotoluène, bromure d'éthyle, aldéhyde benzoïque. Le thiophène, qui dans le benzène présente un

abaissement anormal, donne au contraire, dans le nitrobenzène, des résultats normaux; il en est de même dans le paraxylène et le bromoforme;

2° L'aniline et la diméthylaniline ont un abaissement normal, et pour des concentrations variant de 1 à 55 0/0 l'abaissement moléculaire ne change pas. La quinoléine donne aussi des valeurs assez régulières, les autres bases aromatiques donnent des chiffres anormaux;

3° Pour les acides, l'analogie avec le paraxylène est complète, de même avec le benzène et le bromoforme. On observe un abaissement qui est la moitié de l'abaissement normal;

4° Pour les alcools, l'abaissement observé est le même que dans les autres solvants;

5° Pour les phénols, on a un abaissement analogue à celui observé dans les autres solvants. L'anomalie la plus marquée est donnée par le phénol ordinaire, et plus on monte dans la série, plus on obtient des résultats se rapprochant des résultats normaux.

Quant au chiffre à choisir comme constante de l'abaissement moléculaire, Raoult trouve expérimentalement 70,7, tandis qu'avec sa règle on calcule 76,3. Les auteurs trouvent 69,07 et avec la règle de Van't Hoff on trouve 68,6. Les auteurs engagent à adopter le nombre 69.

G. F. JAUBERT.

La diméthylaniline en cryoscopie; G. AMPOLA et C. RIMATORI (*Rendi conti dei Lincei*, 1896, t. 5, p. 264). — Il a été fait peu d'essais sur l'emploi des bases aromatiques en cryoscopie, si l'on en excepte les recherches d'Eyckmann sur l'emploi de la naphtylamine, de la diphenylamine, de la paratoluidine et de l'aniline. Les auteurs ont entrepris l'étude de la diméthylaniline en cryoscopie, la diméthylaniline a été purifiée par distillation dans le vide, puis par des cristallisations répétées; cette base a montré un point de fusion constant de 1°,96.

Les auteurs ont exécuté 357 expériences sur les corps suivants : benzène, thiophène, toluène, aldéhyde benzoïque, paraxylène, chloroforme, nitrobenzène, vératrol, oxalate d'éthyle, bromobenzène, bromotoluène, bromure d'éthylène, bromoforme, alcool méthylique, alcool isobutylique, triméthylcarbinol, alcool benzylique, alcool caprylique, éther diéthylique de la glycérine, pyridine, pipéridine, aniline, ortho-toluidine, quinoléine, acide formique, acide isobutyrique, acide valérianique, phénol, crésol, thymol, carvacrol.

Des expériences des auteurs il résulte que la diméthylaniline se comporte d'une façon assez normale et d'une manière analogue aux hydrocarbures et à leurs produits de substitution. En effet :

1° L'abaissement moléculaire des alcools, qui est très voisin de l'abaissement normal en solution diluée, diminue rapidement avec l'augmentation de la concentration ; ainsi, pour l'alcool méthylique il se réduit à moins de 7 pour une concentration de 26 0/0, et pour l'alcool benzylique il descend à 25 pour une concentration de 34 0/0 ;

2° Le phénol ordinaire et le paracrésol donnent un abaissement inférieur à l'abaissement normal et ce dernier diminue avec la concentration, mais pourtant beaucoup moins rapidement que pour les alcools. Les autres homologues du phénol (thymol et vératrol) se comportent d'une manière normale ;

3° Pour les acides, il y a une notable différence avec l'augmentation de leur poids moléculaire. L'acide formique se comporte comme l'alcool méthylique, tandis que pour ses homologues le phénomène est beaucoup moins marqué. Au reste, quoique la diméthylaniline soit une base faible, il se forme pourtant un sel qui altère la marche régulière de l'expérience ;

4° Les alcaloïdes se comportent assez régulièrement ;

5° Pour toutes les autres substances (hydrocarbures, éthers, aldéhydes), on observe qu'en solutions diluées l'abaissement moléculaire est ordinairement supérieur à l'abaissement normal et qu'en solutions très concentrées il peut devenir notablement inférieur, comme il en est, du reste, de même pour toutes les substances dans presque tous les solvants.

La diméthylaniline donne comme coefficient moyen : 58.02.

Comme la chaleur latente de fusion de la diméthylaniline n'est pas connue, il n'a pas été possible aux auteurs de calculer, au moyen de la formule de Van't Hoff, la constante de l'abaissement moléculaire, aussi pensent-ils qu'il est bon d'employer le nombre 58.

Avec la règle de Raoult on calcule 75,02.

G. F. JAUBERT.

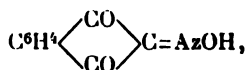
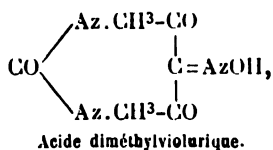
Sur la coloration des ions ; G. MAGNANINI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 92). — L'auteur a démontré que pour les sels qui, colorés, subissent la dissociation électrique par la dissolution dans l'eau, le spectre d'absorption ne présente pas de variation. Ces faits ont été particulièrement étudiés pour les chromoxalates et les chromosulfocyanates. L'auteur en a conclu que les recherches d'Ostwald sur l'équivalence des spectres d'absorption des

sels formés par un même acide coloré ou par une même base colorée et de bases incolores et d'acides incolores n'apportent aucune preuve en faveur de l'hypothèse de la coloration des ions.

En étudiant les réactions de l'acide violurique qui, comme on sait, donne des solutions aqueuses incolores et qui est notablement dissocié, mais qui donne des sels colorés, l'auteur en a conclu que ces réactions sont en contradiction avec l'hypothèse de la coloration des ions.

L'acide violurique peut donner des solutions aqueuses incolores ou faiblement colorées en rose. L'auteur communique dans ce travail des observations faites sur quelques acides pour lesquels la dissociation électrolytique est accompagnée d'un changement de coloration. Ces acides donnent des sels colorés et ces réactions ne peuvent guère s'expliquer qu'en admettant l'hypothèse de la coloration des ions.

L'auteur a étudié les acides suivants :



Isosonitrosodicétohydryndène.



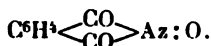
Éther dichloroquinone dimalonique.

La détermination de la conductibilité électrique du diméthylviolurate de potasse montre que cet acide est très dissocié, son coefficient d'affinité peut être comparé à celui de l'acide valériannique. Cette dissociation est pourtant moins considérable que pour l'acide violurique. Son sel de potasse est complètement dissocié en solutions diluées. Pour des solutions équimoléculaires des deux sels, on remarque que le diméthylviolurate potassique montre une absorption peu inférieure à celle du violurate et laisse passer une plus grande quantité de lumière rouge. Le violurate, vu par transparence, présente une coloration violette. La différence des deux spectres d'absorption est très petite.

Les solutions d'acide diméthylviolurique, qui, à l'état solide, est parfaitement blanc, présentent pourtant une légère coloration de l'acide violurique correspondant et ceci pourrait s'expliquer en tenant compte de la moins grande dissociation.

Pour l'isositrosodicétohydryndène, qui présente avec les acides violurique et diméthylviolurique une certaine analogie, l'auteur a observé que les solutions dans les alcalis sont moins colorées en

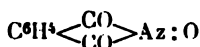
rouge que celles de violurates et diméthylviolurates. La coloration rouge des solutions de l'isonitrosodicétohydrindène dans les alcalis est à attribuer à l'ion :



Cet ion est évidemment moins coloré que celui des acides violurique et diméthylviolurique.

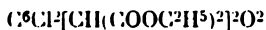
Pour les solutions aqueuses même diluées d'isonitrosodicétohydrindène, on observe constamment une teinte nettement jaune ; en admettant la coloration de l'ion négatif, on doit s'attendre à ce que ces solutions montrent une conductibilité électrique très petite. Il en est, en effet, ainsi.

A cause de la très petite dissociation et surtout à cause de la faible coloration de l'ion rouge :



comparée aux ions des acides violurique et diméthylviolurique, les solutions de l'isonitrosodicétohydrindène conservent la coloration jaune de la partie non dissociée. Si on prend des solutions extrêmement diluées et qu'on en examine des épaisseurs assez considérables, on remarque une teinte orangée qui indique évidemment qu'il s'est formé des ions colorés.

L'éther dichloroquinone dimalonique présente des réactions toutes particulières et en faveur de la théorie d'Ostwald. Cette substance à l'état solide présente une couleur jaune clair et à froid est presque insoluble dans l'eau ; la solution saturée présente une très petite conductibilité électrique. Si on chauffe à l'ébullition, une petite quantité de la substance entre en solution avec une couleur bleue et la conductibilité électrique devient plus grande. Par le refroidissement, l'acide cristallise et la solution redevient incolore ; mais si l'on ajoute une trace d'alcali, l'acide se redissout avec une couleur bleue intense. Il est évident que l'ion :



est fortement coloré en bleu.

Il semble impossible à l'auteur d'expliquer ces réactions sans admettre l'hypothèse de la coloration des ions. G. F. JAUBERT.

Isomérisie de position et activité optique. Éthers méthyliques et éthyliques des acides ortho- méta- et paraditoluyltartriques; Percy FRANKLAND et Frédérick Malcolm WHARTON (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1309). — Les auteurs ont étudié l'influence

des positions ortho- méta- et para- sur le pouvoir rotatoire. Ils ont préparé les éthers méthyliques et éthyliques des trois acides ditoluyltartriques et ont mesuré leur pouvoir rotatoire. Ils ont trouvé les chiffres suivants :

o.-Ditoluyltartrate d'éthyle.

A 11°.....	$[\alpha]_D = -$	60,37
A 70°.....		— 57,96
A 100°.....		— 54,73
A 135°.....		— 50,37

o.-Ditoluyltartrate de méthyle.

A 12°.....	$[\alpha]_D = -$	77,82
A 70°.....		— 72,02
A 100°.....		— 68,20
A 137°.....		— 61,74

p.-Ditoluyltartrate d'éthyle.

A 100°.....	$[\alpha]_D = -$	89,98
A 137°.....		— 81,46
A 183°5.....		— 69,50

p.-Ditoluyltartrate de méthyle.

A 100°.....	$[\alpha]_D = -$	102,82
A 135°5.....		— 91,52
A 183°.....		— 76,90

m.-Ditoluyltartrate d'éthyle.

A 20°5.....	$[\alpha]_D = -$	69,31
A 24°5.....		— 68,87
A 100°.....		— 63,74
A 136°.....		— 58,71

m.-Ditoluyltartrate de méthyle.

A 100°.....	$[\alpha]_D = -$	79,02
A 136°.....		— 70,58
A 183°.....		— 60,96

Ces chiffres montrent : 1° que le pouvoir rotatoire de ces composés diminue avec la température et que cet effet est plus marqué pour les éthers méthyliques que pour les éthyliques.

2° Que les isomères para sont plus actifs que les méta et ceux-ci plus actifs que leurs isomères ortho.

Ces résultats sont en parfait accord avec la théorie de Guye.

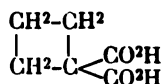
A. VALEUR.

Chaleur de combustion de quelques composés organiques ;
P. ZOUBOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 687). — L'auteur a déterminé les chaleurs de combustion des composés suivants :

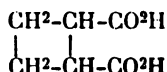
1. Naphtaline $C^{10}H^8$	9706,3
2. Acide diméthylsuccinique fumaroïde symétrique $\begin{array}{c} CH^3-CH-CO^2H \\ \\ CH^3-CH-CO^2H \end{array}$ (point de fusion 206-207°).	4625,3
3. Anhydride de l'acide diméthylsuccinique maléinoïde symétrique $\begin{array}{c} CH^3-CH-CO \\ \quad \quad \quad \diagup O \\ CH^3-CH-CO \end{array}$ (point de fusion 87°; point d'ébull. 235°).	4721,4
4. Acide diméthyladipique symétrique $\begin{array}{c} CH^3 \quad \quad \quad CH^3 \\ \quad \quad \quad \\ CO^2H-CH-CH^2-CH^2-CH-CO^2H \end{array}$ (point de fusion 140-141°).	5630,5
5. Acide diméthylidioxadipique $\begin{array}{c} CH^3 \quad \quad \quad CH^3 \\ \quad \quad \quad \\ CO^2H-(OH-CH^2-CH^2-COH-CO^2H) \end{array}$	4358,7
6. Acide tétraméthylène dicarbonique symétrique $\begin{array}{c} CO^2H-CH-CH^2 \\ \quad \quad \\ CH^2-CH-CO^2H \end{array}$ (point de fusion 171-171°,5).	4442,8
7. Ac. hexahydrocuminique (isopropylnaphténique) $C^{10}H^{18}O^2$ (de Markovnikof, propriétés non encore publiées).	8289,7
8. Dinitrodiisomyle $(CH^3)^2CAzO^2(CH^2)^4CAzO^2CH^3)^2$ (point de fusion 102-102°5).	6524,2
9. Nitromésitylène $C^6H^2<\begin{smallmatrix} (CH^3)^3 \\ Az()^2 \end{smallmatrix}$ (point de fusion 44°).	7373,7
10. ω-Nitromésitylène (m.-m.-xylylnitrométhane) $C^6H^2<\begin{smallmatrix} (CH^3)^2 \\ CH^2.AzO^2 \end{smallmatrix}$ (point de fusion 46-47°).	7311,1
11. Dinitromésitylène $C^6H<\begin{smallmatrix} (CH^3)^3 \\ (AzO^2)_2 \end{smallmatrix}$ (point de fusion 86°).	5651,0
12. ω-o.-Dinitromésitylène (o.-nitro-m.-xylylnitrométhane) $C^6H^2<\begin{smallmatrix} AzO^2 & (1) \\ CH^2AzO^2 & (2) \\ CH^3 & (4) \\ CH^3 & (6) \end{smallmatrix}$ (point de fusion 85-86°).	5551,7

Les nos 2, 3, 4, 5, 6, 8, 11 et 12 étaient brûlés à l'aide de pastilles auxiliaires de naphtaline.

Les chaleurs de combustion de l'acide α,α -tétraméthylène-dicarbonique



et de l'acide α,β -tétraméthylène-dicarbonique



ont été déterminées par Stohmann et Kléber et trouvées égales : 4461 Cal, 1 et 4461 Cal, 5 ; l'auteur trouve pour l'acide symétrique 4442 Cal, 8.

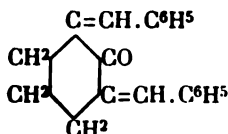
Dans beaucoup de cas, l'auteur n'a pu obtenir la combustion complète des corps dinitrés, et des traces de charbon restaient sur les parois de la bombe ; l'erreur qui en résulte doit cependant être très faible, vu la concordance des diverses expériences. Mais l'auteur ne croit pas pouvoir compter sur l'exactitude de la différence des chaleurs de combustion des deux corps dinitrés qu'il a étudiés, parce qu'il n'a pas fait l'étude des produits de la combustion ; si l'on peut admettre que, dans les corps mononitrés brûlant facilement, tout l'azote se dégage à l'état libre, on ne peut plus l'affirmer pour les corps polynitrés ; en tous cas, si les chaleurs de combustion des deux dinitromésitylènes ne sont pas identiques, elles sont au moins très voisines.

Il est à remarquer que, pour deux isomères mononitrés ou dinitrés, celui-là a la plus grande chaleur de combustion qui possède le groupe AzO^2 fixé sur le noyau benzénique. A. CORVISY.

Influence des substitutions sur la marche de quelques réactions ; P. PETRENKO-KRITCHENKO et E. ARTSYBACHEF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 694). — D'après les travaux antérieurs de l'un des auteurs (*Bull.*, t. 16, p. 1118) et un travail de Vorlaender et Hobohm (*Bull.*, t. 16, p. 1421), on sait que certaines cétones substituées, en réagissant sur les aldéhydes, peuvent donner des combinaisons cycliques. Wallach a montré récemment (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1598) que les cétones cycliques donnent avec les aldéhydes des combinaisons d'un type non saturé.

Comme il est intéressant de poursuivre sur les cétones cycliques l'influence des substitutions sur les réactions cétoniques, les

uteurs ont préparé au moyen de l'hexaméthylène un composé dont la formule est



Ce produit de condensation, obtenu à l'aide de l'éthylate de sodium, cristallise dans l'alcool, où il est assez peu soluble, en cristaux jaunes, brillants, fusibles à 118°. Les réactions cétoniques de ce corps feront l'objet d'un autre mémoire.

Les éthers diméthyl- et diéthylacétonedicarbonique



ne réagissent pas ou réagissent difficilement sur les aldéhydes. En effet, un mélange d'éther disubstitué et de benzaldéhyde saturé d'acide chlorhydrique ne dégage pas d'eau, même après un séjour prolongé ; le mélange étant distillé dans le vide, on peut retirer la plus grande partie de l'aldéhyde et de l'éther non altérés ; il reste seulement un peu d'un produit à point d'ébullition élevé. Quoique les résultats soient un peu moins nets avec l'aldéhyde acétique, ils montrent cependant une grande différence au point de vue de la réaction sur les aldéhydes, entre les éthers acétonedicarboniques disubstitués et ces mêmes éthers non substitués. Cette différence ne résulte pas de l'accroissement du poids moléculaire ; en effet, l'acétonedicarbonate d'isobutyle a le même poids moléculaire que le diéthylacétonedicarbonate d'éthyle, un poids moléculaire plus grand que le diméthylacétonedicarbonate d'éthyle, et néanmoins, il réagit sur les aldéhydes.

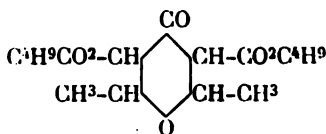
Cet éther s'obtient en saturant d'acide chlorhydrique un mélange d'acide acétonedicarbonique et d'alcool isobutylique ; c'est un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 220° sous la pression de 120 millimètres.

La benzaldéhyde saturée d'acide chlorhydrique réagit nettement sur ce corps en éliminant de l'eau.

On a étudié plus complètement le produit de condensation qu'il donne avec l'aldéhyde acétique.

Un mélange refroidi de deux molécules d'aldéhyde et d'une molécule d'éther est saturé d'acide chlorhydrique et abandonné pendant douze heures. L'huile épaisse qui s'est formée est lavée à

la soude, desséchée, puis distillée dans le vide. On obtient ainsi le *diméthyltétrahydropyronedicarbonate d'isobutyle*



qui bout à 220° sous la pression de 60 millimètres, et à 235° sous la pression de 80 millimètres. C'est une huile légèrement jaunâtre, d'une odeur caractéristique agréable ; elle donne une coloration rouge avec le perchlorure de fer.

L'acétonedicarbonate d'isobutyle réagit sur la phénylhydrazine aussi facilement que l'acétonedicarbonate d'éthyle ; la température s'élève jusqu'à 40° et il se sépare de l'eau. Il réagit aussi sur le perchlorure de phosphore ; même à froid, la réaction est très vive et il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique ; au bain-marie, elle est terminée en quelques minutes. La proportion de chlore contenue dans le produit est 17,1 0/0, ce qui correspond à un mélange de dérivés mono- et dichlorés.

L'éther chloré se saponifie facilement par ébullition avec de l'acide chlorhydrique concentré ; la solution chlorhydrique, évaporée au bain-marie après séparation de produits résineux, se solidifie en cristaux aciculaires. D'après la solubilité, la forme cristalline et la température de fusion 129°, on reconnaît que ce corps est l'acide β -chloroglutaconique de Pechmann



Il résulte de ces expériences que l'inertie des éthers acétone-dicarboniques tétrasubstitués ne résulte pas de l'accroissement du poids moléculaire, mais probablement de l'influence stéréochimique des substitutions.

A. CORVISY.

Fusions au fourneau électrique ; G. ODDO (*Rendi conti dei Lincei*, 1896, t. 5, p. 361). — 1. *Préparation de la chaux au moyen du carbonate de chaux fondu au fourneau électrique.* — L'auteur a soumis à l'action de l'arc voltaïque, obtenu au moyen d'un courant de 40 volts et de 120 ampères, des morceaux de chaux granulée. En faisant usage de lentilles colorées on peut observer facilement l'opération ; on voit qu'au bout de cinq minutes il n'y a qu'une portion fondue. On retire alors les morceaux et on les conserve dans un dessiccateur ; on voit après refroidissement qu'ils sont

formés de deux parties : l'une fondue et à aspect vitreux, et l'autre granuleuse. La partie vitreuse montre à l'intérieur des portions brillantes formées de petits cristaux ; si l'on vient à plonger ces derniers dans l'eau, au bout d'un jour ils sont encore inaltérés, au bout de deux à trois jours ils commencent à être attaqués, et après huit jours de séjour dans l'eau ils sont complètement désagrégés. Par contre, si l'on immerge dans l'eau la partie granuleuse, elle est immédiatement décomposée.

Cette expérience démontre qu'il ne suffit pas d'une température élevée pour rendre la chaux inattaquable par l'eau, mais qu'il faut encore un changement dans son état d'agréation moléculaire, ce dernier étant produit par la fusion.

II. *Métasilicate de chaux* $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$. — C'est un minéral qui existe dans la nature sous le nom de wollastonite ; il a aussi été obtenu par synthèse. L'auteur l'a préparé en fondant au fourneau électrique un mélange de silice et de chaux. Pour avoir un mélange intime et éviter l'emploi des creusets de charbon qui entraînent inévitablement la formation de carbure de calcium, l'auteur a employé le procédé suivant : il a fait un mélange d'anhydride silicique pulvérisé et passé par un tamis de 3,000 mailles par centimètre carré, avec de la chaux pulvérisée ; le tout a été broyé avec de l'eau, mis dans des moules, séché d'abord à 50-60°, puis à 110-120°, et enfin, fondu au fourneau électrique. Au bout de cinq minutes le mélange est complètement fondu, et il se prend par refroidissement en une masse cristalline très compacte.

Ce métasilicate de chaux réduit en poudre et malaxé avec une ou deux molécules de chaux ne fait pas prise ; traité par de l'acide chlorhydrique, il ne donne que de la silice gélatineuse.

III. *Orthosilicate de chaux* $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$. — Ce produit a été préparé synthétiquement par Le Chatelier.

Cette substance a été obtenue en fondant au fourneau électrique un mélange de 1 molécule de silice et de 2 molécules de chaux. Ce mélange est plus réfractaire, car il exige neuf minutes pour fondre ; le produit fondu est mis à refroidir dans un exsiccateur. D'abord cristallin, il se transforme bientôt par le refroidissement en une poudre blanche amorphe. Ce caractère particulier a déjà été signalé par Le Chatelier.

L'orthosilicate de chaux, réduit en poudre et malaxé avec 1 ou 2 molécules de chaux, ne fait pas prise ; traité par de l'acide chlorhydrique, il donne de la silice gélatineuse.

Comme on sait qu'une forte élévation de température peut rendre inutilisables les ciments hydrauliques, l'auteur a étudié l'action

de la chaleur des fourneaux ordinaires pour la préparation de ces deux silicates ; mais en employant les fourneaux à gaz ou à charbon ordinaires on n'arrive pas à fondre le mélange, même après huit heures de chauffe. L'auteur a encore essayé de préparer le silicate basique $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$. L'opération a été faite au fourneau électrique et exige dix minutes, mais le produit obtenu n'est qu'un mélange de 1 molécule de chaux et de 1 molécule d'orthosilicate de chaux.

L'auteur a encore étudié la fusion au fourneau électrique d'un mélange de 1 molécule de silice et de 6 molécules de chaux. Le mélange est très réfractaire et a été soumis pendant une demi-heure à l'action de l'arc voltaïque. La masse fondue, mise à refroidir dans un exsiccateur, se désagrège en deux parties : l'une pulvérulente, l'autre porcelanée. Cette dernière, mise en poudre fine et gâchée avec de l'eau, ne fait pas prise, pas même après avoir été mélangée avec de la chaux. Traitée par de l'acide chlorhydrique, elle donne de la silice gélatineuse.

La partie pulvérulente est un mélange d'orthosilicate de chaux et d'oxyde de chaux.

L'auteur pense que ce fait est important pour la constitution des ciments, car il montre que l'anhydride silicique en présence d'un grand excès de chaux tend à se combiner seulement avec la quantité de chaux qui donne un orthosilicate, tandis que la chaux en excès continue à conserver la propriété de s'éteindre en présence d'eau.

G. F. JAUBERT.

Répartition d'une substance entre deux dissolvants ; A. SCHTCHOUKAREF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 604). — L'auteur établit de la façon suivante la théorie de la répartition d'une substance entre deux dissolvants non miscibles entre eux.

Si un corps solide P se dissout dans un liquide et que par l'agitation on maintienne la concentration uniforme dans toute la masse, la vitesse de dissolution, autrement dit le taux de la variation de la concentration pendant l'unité de temps, doit dépendre de la surface de contact II du corps avec le liquide et du degré de saturation de la solution ; on peut écrire

$$\frac{dC}{dt} = K(a - C)II,$$

C représentant la concentration actuelle et a la concentration de la solution saturée.

Si le corps P est dissous dans un autre dissolvant auquel l'enlève

le premier, on doit admettre que la surface de contact est proportionnelle à la concentration A de la seconde solution, et

$$\frac{dC}{dt} = K(a - C)A.$$

La vitesse du phénomène inverse sera de même :

$$\frac{dA}{dt} = K'(b - A)C,$$

b étant la concentration de la seconde solution saturée.

La condition d'équilibre est

$$K(a - C)A = K'(b - A)C \quad \text{ou} \quad \frac{(a - C)A}{(b - A)C} = \frac{K'}{K} = \text{const.} \quad (1)$$

1° Si $K' = K$, $aA = bC$ et $\frac{C}{A} = \frac{a}{b} = \text{const.}$; c'est-à-dire que le coefficient de répartition n'est constant et égal au rapport des solubilités que dans le cas particulier où les constantes des vitesses de dissolution du corps dans les deux liquides sont égales;

2° Quand A et C sont très petits, l'équation (1) peut s'écrire

$$\frac{aA}{bC} = \frac{K'}{K} = \text{const.} \quad \text{ou} \quad \frac{C}{A} = \frac{b}{a} \cdot \frac{K}{K'} = \text{const.};$$

pour de faibles concentrations le coefficient de répartition est sensiblement constant; c'est ce que l'observation vérifie;

3° Si a est connu et b inconnu (ou inversement), on peut le calculer par l'équation

$$\frac{(a - C)A}{(b - A)C} = \frac{(a - C')A'}{(b - A')C'} = \frac{K'}{K}. \quad (2)$$

L'équation (2) permet de vérifier l'exactitude des considérations précédentes par tous les cas de répartition où la solubilité du corps dans l'un des solvants n'est pas donnée.

Ces conclusions ne sont vraies que si les deux liquides ne se mélangent pas d'une façon appréciable; si, en effet, l'un des liquides, en enlevant à l'autre le corps dissous, enlève aussi de ce second liquide, la nature du dissolvant varie ainsi que la constante

K; le rapport $\frac{K'}{K}$ ne sera pas constant. A ce cas se ramène celui où

le corps considéré peut se mélanger en toutes proportions avec chacun des deux liquides séparément; par exemple, la répartition de l'acide acétique entre l'eau et le benzène, et beaucoup d'autres cas analogues étudiés par Nernst.

Des mesures effectuées par Jakovkine (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 175), l'auteur calcule par la formule (1) les valeurs du rapport $\frac{K'}{K}$ relatives à la répartition de l'iode entre l'eau et le sulfure

de carbone, entre l'eau et le bromoforme, entre l'eau et le perchlorure de carbone ; ce rapport varie très peu pour des concentrations très différentes (voir les tableaux du mémoire original), et s'il n'est pas absolument constant, cela doit tenir à ce que les dissolvants ne sont pas absolument dépourvus de la faculté de se mélanger.

Dans le cas de l'eau et du perchlorure de carbone, le rapport $\frac{K'}{K}$ est très voisin de l'unité, et le rapport $\frac{C}{A}$ varie très peu avec la concentration.

La répartition du brome entre l'eau et le bromoforme est intéressante à étudier, parce que le brome se mêle en toutes proportions avec ce dernier. Que doit-on prendre pour coefficient de solubilité du brome dans le bromoforme ? L'auteur détermine a par la formule (2), et il trouve une moyenne (avec des écarts considérables cependant) de 3010, ce qui est à peu près le poids du litre de brome pur.

On obtient un résultat presque identique en étudiant la répartition du brome entre l'eau et le perchlorure de carbone.

Ainsi les équations (1) et (2) expriment la répartition d'un corps entre deux dissolvants purs, même dans le cas où ce corps se mêle en toutes proportions avec l'un des dissolvants, pourvu que ces dissolvants ne se mélangent pas entre eux.

Ces équations conviennent aussi quand l'un des dissolvants contient un corps insoluble dans l'autre, mais qui influe sur la solubilité du corps dont on étudie la répartition ; elles s'appliquent, par exemple, à la répartition de l'iode entre le sulfure de carbone et les solutions aqueuses d'iodure de potassium, d'iodure de sodium, d'acide iodhydrique, de bromure de potassium, d'iodure de lithium.

L'auteur considère encore le phénomène de la dissolution d'un gaz dans un liquide. Il ne pense pas qu'on puisse envisager l'espace vide comme une sorte de dissolvant, ainsi qu'on l'a fait quelquefois, ni appliquer à la dissolution d'un gaz dans un liquide ce que nous savons de la répartition d'une substance entre deux dissolvants. Dans l'expression de la vitesse d'absorption d'un gaz, il faut, en effet, introduire cette force qui, de la part de la couche gazeuse, agit sur toutes les molécules, tendant à les éloigner de cette couche

et s'opposant à la sortie des molécules gazeuses du milieu liquide. D'après cela la vitesse de dégagement du gaz du liquide est analogue à la vitesse d'évaporation et peut s'exprimer par

$$\frac{dc}{dt} = K(P - p)A,$$

où P est la tension maximum du gaz à température donnée, p la tension actuelle, A la concentration du gaz dans le liquide. La vitesse d'absorption, ou $\frac{dA}{dt}$, sera de même proportionnelle à $b - A$, différence de la solubilité du gaz dans le liquide et de la concentration, et aussi à la pression p ; donc

$$\frac{dA}{dt} = K'(b - A)p.$$

La condition d'équilibre est

$$K(P - p)A = K'(b - A)p \quad \text{ou} \quad \frac{(P - p)A}{(b - A)p} = \frac{K'}{K} = \text{const.} \quad (3)$$

Les expériences de Wroblewsky sur la solubilité de l'acide carbonique dans l'eau sous diverses pressions permettent la vérification de la formule (3). On peut, au moyen de l'équation

$$\frac{(P - p)A}{(b - A)p} = \frac{(P - p')A'}{(b - A')p'} \quad (4)$$

et des données de l'expérience, calculer la limite de solubilité b de l'acide carbonique dans l'eau à 0°; A , A' ... représentent la concentration de CO_2 ramenée à la pression 760 millimètres; la tension maximum P à 0° est 35,5 atmosphères :

$p = 30$ atmosphères.....	$A = 33,74$	} $b = 36,7$
$p' = 20$ —	$A' = 26,65$	
$p = 30$ —	$A = 33,74$	} $b = 37,2$
$p' = 1$ —	$A' = 1,797$	

En moyenne $b = 36,9$ à 0°; A 12°,43 $b = 32,1$.

La constante $\frac{K'}{K}$ pour la température de 0° a varié entre 30 atmosphères et 1 atmosphère de 2,03 à 1,76; à 12°,43, entre les mêmes limites de pression, elle a seulement varié de 1,66 à 1,69.

Il semble donc que les équations (3) et (4) représentent bien la marche de l'absorption de l'acide carbonique par l'eau pour des pressions quelconques.

L'auteur n'a pas encore cherché si ces formules conviennent pour d'autres gaz, ni les modifications qu'elles devront subir pour le passage du gaz à la température critique, où $P = \infty$.

A. CORVISY.

Une théorie de l'eau de cristallisation; T. SULZER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 19, p. 441). — L'auteur ajoute aux règles qu'il a déjà énoncées précédemment sur ce sujet (*D. ch. G.*, t. 28, p. 2033) la règle suivante :

« Le nombre des molécules d'eau de cristallisation, dans les sels neutres formés d'une base et d'un acide organique diatomiques, croît avec la distance dans l'espace des deux carboxyles. »

On trouvera, dans le mémoire original, une vérification de cette loi pour plusieurs sels organiques de calcium et de baryum.

P. DUTOIT.

Sur l'action catalytique de l'acide azoteux et sur le potentiel de l'acide azotique; R. IHLE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 19, p. 577-591). — L'auteur a mesuré, au moyen d'un galvanomètre placé dans le circuit fermé d'un élément de Grove, le pouvoir oxydant de l'acide azotique à différentes concentrations et en présence d'acide azoteux.

Quand l'acide azotique d'un élément de Grove n'est plus capable d'oxyder l'hydrogène qui se dépose sur l'électrode, il y a polarisation, et l'intensité du courant est diminuée.

Les conclusions qui résultent du mémoire de l'auteur sont :

1° Le pouvoir oxydant de l'acide azotique diminue avec la dilution (à partir de 35 0/0 AzO^3H l'élément de Grove fonctionne comme élément de Smee) et augmente avec la teneur en AzO^2H de l'acide azotique ;

2° Le potentiel de l'acide azotique augmente avec la concentration (1,23 V — 1,52 V) et diminue avec la teneur de l'acide en AzO^2H . Cette influence est une fonction logarithmique de la concentration en AzO^2H .

3° Le potentiel de l'acide azoteux est plus faible que celui de l'acide azotique (0,95 V environ) ; il varie avec la concentration.

P. DUTOIT.

Sur la formation d'ammoniaque dans l'électrolyse de l'acide azotique; R. IHLE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 19, p. 572-576). — La formation d'ammoniaque dans l'électrolyse de l'acide azotique a déjà été remarquée par plusieurs savants, sans que les conditions de

cette formation qui dépend : 1° de la densité du courant, 2° de la force oxydante de l'acide azotique, aient été exactement déterminées.

Dans le tableau suivant, on trouvera les concentrations de l'acide et les densités de courant pour lesquelles l'auteur a constaté qu'il ne se forme plus que des traces d'ammoniaque :

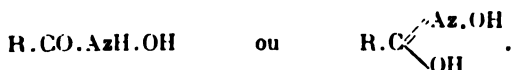
Concentration de l'acide azotique (en volume).	Densité du courant en ampère par décimètre carré.
14.67	0,00159
28.73	0,01122
43.34	0,05640
85.37	8,60000

P. DUTOIT.

Sur la nitrohydroxylamine; Angelo ANGELI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 17). — On sait que l'hydroxylamine, par l'action des chlorures de radicaux acides ou de leurs anhydrides, donne avec grande facilité des composés de la formule suivante :



Ces substances peuvent être considérées comme des hydroxylamines substituées par des radicaux acides et, de même que pour les amides on peut leur attribuer les deux formules suivantes :



Jeanrenaud a proposé la méthode de préparation suivante, qui consiste à faire réagir les éthers des acides sur l'hydroxylamine en présence d'alcali. De cette façon, on obtient les sels des acides oxamiques.

Toutes ces réactions ont été exécutées jusqu'ici avec des dérivés organiques de l'hydroxylamine; l'auteur a essayé d'en préparer des dérivés inorganiques.

Dans ce but, il a employé la méthode de Jeanrenaud et de Hantzsch, qui utilisent les éthers des acides. Il a employé tout d'abord le nitrate d'éthyle, avec l'hydroxylamine en solution alcoolique et en présence d'éthylate de sodium, on arrive à un dérivé que l'auteur considère comme le sel sodique de la nitrohydroxylamine (oxynitramide) :

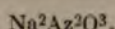


Voici le mode préparatoire suivi :

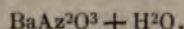
A une solution concentrée de 3 atomes de sodium dans l'alcool
SOC. CHIM., 3^e sér., t. XVIII, 1897. — Trav. étrang

absolu, on ajoute une solution alcoolique saturée à chaud d'une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine. Le chlorure de sodium se sépare immédiatement, on le filtre et au liquide limpide on ajoute une molécule de nitrate d'éthyle. Au bout de quelque temps il se sépare une poudre blanche qu'on filtre, lave à l'alcool et à l'éther et sèche dans le vide sur de l'acide sulfurique.

Cette poudre blanche, très soluble dans l'eau, correspond à la formule :

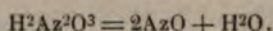


Le sel de baryum étant moins soluble, peut être purifié par cristallisation. Dans ce but, on traite la solution diluée et filtrée du sel sodique avec une solution diluée de chlorure de baryum ; il se forme immédiatement un précipité blanc qu'on lave à l'eau froide. Ce sel de baryum est très stable et retient une molécule d'eau de cristallisation, même à la température de 100° ; il répond à la formule :

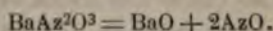


En chauffant ce sel à 115-120°, il perd facilement son eau de cristallisation.

Tant le sel sodique que le sel barytique traités par un acide minéral se décomposent avec un vif dégagement de gaz ; même l'acide acétique amène un fort dégagement de bioxyde d'azote :



Ces sels se décomposent par la chaleur et le résidu est composé en grande partie des oxydes de baryum et de sodium :

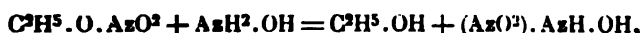


La solution aqueuse du sel sodique est facilement décomposée par l'ébullition ; on trouve ensuite dans le liquide de petites quantités de nitrate et de nitrite sodiques. Le sel de baryum est, au contraire, beaucoup plus stable, car il reste inaltéré même après une longue ébullition. La solution aqueuse du sel sodique donne un précipité blanc par l'adjonction d'acétate de plomb ; avec le sublimé, on observe une coloration jaune ; le sulfate de cadmium donne un précipité blanc et le nitrate d'urane donne une coloration rouge intense ; le nitrate d'argent donne un précipité jaune qui devient bientôt noir avec dépôt d'argent métallique. La solution aqueuse du sel sodique réduit la liqueur de Fehling.

Les mélanges contenant les sels de la nitrohydroxylamine possèdent des propriétés explosives, elles sont surtout très marquées

pour le sel sodique. Un mélange de sel sodique, de soufre et de charbon, ou de sulfure d'antimoine, fait explosion avec une grande violence au contact d'un corps en ignition. Les mélanges dans lesquels il entre du sulfocyanure de sodium ou de l'hyposulfite de soude sont aussi explosifs.

Selon son mode de formation :



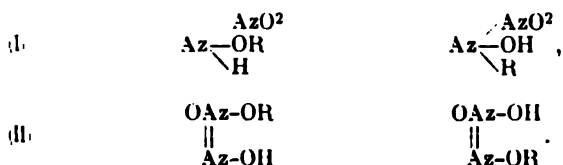
et par analogie à ce que l'on admet pour les dérivés organiques correspondants, il est très probable qu'à l'état libre elle possède la constitution suivante :



Il est cependant possible que le dérivé ait subi une transposition moléculaire et assume une des formules :



L'auteur, dans le but de déterminer quelle est la vraie formule de ce nouveau composé, a commencé l'étude de l'action des iodures alcoyliques sur la nitrohydroxylamine. Les formules I et II donneront naissance à deux monoéthers isomériques :



tandis que la formule III n'en prévoit qu'un seul :



Les composés MeAzO correspondent à un des hydrates possibles du bioxyde d'azote bimoléculaire AzO . Mais la densité de vapeur du bioxyde d'azote tend à lui faire assumer la formule simple :

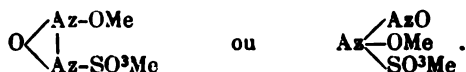


tandis que, dans la majeure partie de ses réactions, il se comporte comme s'il possédait la formule double :



dans laquelle les atomes d'azote sont directement réunis entre eux.

En outre, le bioxyde d'azote peut additionner les sulfites alcalins pour donner les sels de l'acide nitrohydroxylamine sulfonique possédant probablement l'une des formules suivantes :



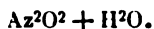
Dans ces sels, les deux atomes d'azote sont sans aucun doute réunis entre eux, car, comme Duden l'a récemment démontré, ils donnent de l'hydrazine par réduction avec l'amalgame de sodium. Il en est de même pour les composés nommés isonitramines de Traube. Il en est probablement de même pour les acides dinitro-éthyliques de Franckland, préparés par addition de bioxyde d'azote au zinc éthyle. Dans toutes ces réactions le bioxyde d'azote se comporte comme s'il possédait la formule double :



Si l'on se rappelle la longue liste des oxydes de l'azote et des acides qui leur correspondent :

Az^2O	$\text{Az}^2\text{O}^3\text{H}^2$
$\text{AzO}(\text{Az}^2\text{O}^2)$	—
Az^2O^3	AzO^2H
Az^2O^4	$\text{AzO}^2\text{H}, \text{AzO}^3\text{H}$
Az^2O^5	AzO^3H

on voit que la substance trouvée par l'auteur comble la lacune existant entre l'acide hyponitreux et l'acide nitreux, car elle représente l'hydrate correspondant au bioxyde d'azote bimoléculaire :



De même que l'acide hyponitreux que l'on ne connaît pas à l'état libre, l'acide $\text{H}^2\text{Az}^2\text{O}^3$ (nitrohydroxylamine) se scinde aussitôt en ses deux composants quand on essaye de le mettre en liberté. L'auteur essaye de préparer la nitrohydroxylamine par voie inorganique. La méthode qui se présente tout d'abord est d'enlever une molécule d'eau au nitrate d'hydroxylamine :



mais le nitrate d'hydroxylamine soumis à l'action des déshydratants se décompose, d'après Thiele, avec dégagement de bioxyde d'azote. Il est probable que, dans cette décomposition, il se forme dans une première phase la nitrohydroxylamine, laquelle se décompose aussitôt.

G. F. JAUBERT.

Sur la réaction de l'acide hypochloreux sur l'iodure de potassium ; E. et B. KLIMENKO (*Journ. Soc. phys. chim.*, t. 28, p. 573). — Dans un premier mémoire (*Bull.*, t. 16, p. 100) les auteurs ont montré que, dans les conditions où ils opéraient, l'action de l'acide hypochloreux sur l'iodure de potassium met en liberté une quantité d'iode équivalente au chlore contenu dans l'acide, et qu'ensuite l'addition d'acide chlorhydrique sépare une nouvelle quantité d'iode égale à la première. Ils employaient un acide de concentration moyenne, tel qu'on l'obtient ordinairement par l'action du chlore sur l'oxyde de mercure ; l'iodure de potassium était pris en solution étendue (4 à 5 0/0) et en léger excès (5^{es} pour 1^{er} d'acide).

Mais lorsqu'on change la concentration des solutions, les résultats deviennent différents.

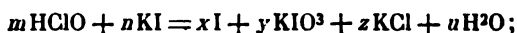
Les auteurs ont fait réagir des solutions d'acide hypochloreux contenant de 0^{es},0041 à 0^{es},0084 de chlore par centimètre cube sur des solutions d'iodure de potassium contenant 4, 8, 16, 32, 64, 140 grammes de KI pour 100 centimètres cubes d'eau. Pour les solutions à 4 grammes, la quantité d'iode séparée par l'addition d'acide chlorhydrique est la même que celle qui avait été mise en liberté par l'acide hypochloreux, mais, pour des concentrations plus grandes, l'acide chlorhydrique sépare moins d'iode que ne l'avait fait l'acide hypochloreux, et la différence croît en même temps que la concentration. Si, au lieu de verser l'acide dans l'iodure, on verse l'iodure dans l'acide ; les quantités d'iode séparées avant et après l'addition d'acide chlorhydrique présentent des différences moindres.

Quand on verse de l'acide hypochloreux dans une solution d'iodure de potassium, il se précipite d'abord de l'iode ; un excès d'acide fait disparaître la coloration et la liqueur contient de l'iodate. Si à cette liqueur incolore on ajoute un excès d'iodure, l'iode se sépare, en quantité proportionnelle à la quantité d'acide employé.

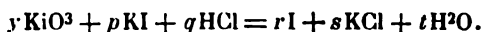
Si, avant de verser l'acide hypochloreux dans la solution d'iodure de potassium, on a ajouté à celle-ci de l'acide chlorhydrique ou de

l'acide sulfurique, un excès d'acide hypochloreux ne décolore pas moins la liqueur par formation d'un iodate.

D'une manière générale, la réaction de l'acide hypochloreux sur l'iodure de potassium en liqueur neutre peut se présenter par l'équation :



l'addition d'acide chlorhydrique décompose ensuite l'iodate suivant l'équation :



Les divers coefficients auront des valeurs dépendant de la concentration et des proportions des corps réagissants. A. CORNISY.

Vitesse de décomposition des acides sulfazotés ; M. WAGNER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 19, p. 668). — Ces acides, obtenus en remplaçant par le groupe sulfonique un ou plusieurs atomes H des radicaux AzH^3 , $\text{AzH}^2.\text{OH}$, $\text{AzH}.\text{(OH)}^2$, Az(OH)^3 , se décomposent plus ou moins rapidement en solution aqueuse. La présence d'un acide minéral accélère la décomposition.

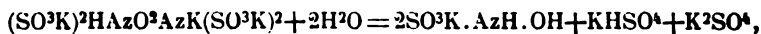
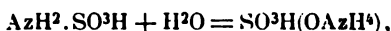
La réaction qui est du premier ordre est représentée par l'équation générale

$$K = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x},$$

ou, si l'on tient compte de la quantité (b) d'acide minéral employé comme catalyseur, par l'équation

$$K = \frac{1}{t(a+b)} \cdot \log \frac{(b+x)a}{(a-x)b}.$$

L'auteur, au moyen de cette formule, a vérifié le mécanisme des réactions suivantes :



Il a constaté que l'influence exercée sur la stabilité de quelques acides amido-sulfoniques par le remplacement d'un ou plusieurs atomes H par des radicaux aromatiques, est très variable.

Tandis que les dérivés de substitution qui contiennent un radical alcoylé sont stables, ceux qui ne contiennent que le radical aromatique se décomposent rapidement.

P. DUTOIT.

Recherches sur des composés du sulfate de chrome ; W. R. WHITNEY (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 40-67). — La plupart des solutions de sels de chrome changent de couleur quand elles sont chauffées, pour revenir plus ou moins rapidement à leur état primitif après refroidissement. Ces changements de constitution, qui ont été observés particulièrement par Recoura, font le sujet du mémoire de M. Whitney.

La composition des solutions vertes de sulfate de chrome a été déterminée par la méthode des conductibilités électriques et la méthode catalytique. L'acide sulfurique libre existant dans la solution est dosé, dans le premier cas, par la quantité de soude caustique qu'il faut ajouter pour que la conductibilité soit minimum, et dans le deuxième cas, par l'accélération de la vitesse d'éthérification de l'acétate de méthyle due à l'addition du $(\text{SO}_4)_2\text{Cr}^3$ modifié.

L'auteur exprime la réaction qui se passe en chauffant une solution de sulfate de chrome par la même équation que Recoura



Il constate en outre :

1° Que les trois acides chromosulfuriques ont la même conductibilité que l'acide sulfurique ;

2° Que la combinaison $\text{Cr}^3(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}^2\text{SO}_4$, découverte par Recoura, est un colloïde, de conductibilité nulle et n'abaissant pas le point de congélation des dissolvants cryoscopiques ;

3° Que la composition des combinaisons du sulfate de chrome concorde avec celle prévue par la théorie des combinaisons complexes de Werner.

P. DUTOIT.

L'amalgame de platine et son application à la chimie analytique ; N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, I, p. 425). — L'auteur a entrepris l'étude des divers moyens de réduction des solutions salines, et particulièrement l'étude de l'action du magnésium métallique sur les solutions de chlorure de mercure et de chlorure de platine. Si l'on ajoute à une solution de chlorure de mercure faiblement acidifiée par de l'acide chlorhydrique, du magnésium métallique, il y a réduction instantanée en chlorure mercurieux puis en mercure métallique, et enfin, si on filtre le liquide, on n'y

retrouve aucune trace de mercure. La réduction est donc rapide et complète.

Avec le chlorure de platine, la réaction se produit de même; aussitôt que l'on ajoute le magnésium il se précipite des flocons noirs de platine métallique, qui constituent du noir de platine pur. Dans ce cas aussi la réduction est complète.

La réaction a lieu tout différemment si on fait agir la poudre de magnésium sur un mélange des solutions de chlorure de mercure et de chlorure de platine légèrement acidifiées avec de l'acide chlorhydrique. Quelle que soit la proportion des substances employées il se forme un précipité noir floconneux qui, après avoir été séché et examiné au microscope, ne laisse pas constater la présence de mercure métallique. Le liquide filtré ne contient, lui aussi, ni mercure ni platine.

Cette poudre noire est un amalgame de platine; on constate facilement la présence de mercure en chauffant une petite partie dans un tube de verre, le mercure distille aussitôt.

Cet amalgame se dissout dans l'acide nitrique concentré.

L'amalgame de platine a été peu étudié jusqu'à aujourd'hui; il était préparé par l'action de l'amalgame de sodium sur du chlorure de platine; Boellger décrit l'amalgame à 7 ou 8 0/0 de Hg, comme une poudre ressemblant dans ses propriétés au noir de platine. Joule a préparé l'amalgame de platine par électrolyse du chlorure de platine en contact avec du mercure, il obtint ainsi une masse noire contenant 42.8 0/0 de mercure; cet amalgame fut purifié par un lavage à l'acide nitrique.

L'auteur suppose que ces deux amalgames, qui ne ressemblent en rien au sien, ne sont que des mélanges de platine et de mercure.

L'auteur a préparé, au moyen de sa méthode, des amalgames à 1, 50, 99 0/0 de platine; tous ces amalgames sont entièrement solubles dans l'acide nitrique, tandis que, comme l'auteur l'a constaté, des mélanges de platine à l'état très divisé et de mercure ne sont solubles qu'en partie, le platine restant toujours insoluble. Quand donc la réduction a lieu dans les solutions de chlorure de mercure et de platine mélangées ensemble, ces deux métaux se trouvant à l'état naissant, se combinent en donnant un amalgame dont la teneur est la même que celle des deux solutions employées.

Considérant les deux propriétés de ces amalgames de platine, la première de présenter toujours une couleur noire, quelle que soit la teneur en mercure (même l'amalgame à 1 0/0 est absolu-

ment noir), et la seconde de se dissoudre complètement dans l'acide nitrique, même quand la quantité de platine est très grande par rapport à celle de mercure, comme on l'observe pour l'amalgame à 99 0/0 de platine, l'auteur a songé à appliquer cette réaction à la séparation analytique du mercure et du platine.

La séparation du mercure de l'or et du platine se fait généralement en traitant les sulfures de ces métaux par l'eau régale, évaporant la solution, reprenant par l'eau et ajoutant de la soude caustique en excès; le mercure est précipité, tandis que l'or et le platine restent en solution. Cette méthode a deux inconvénients: il est tout d'abord très difficile de se procurer de la soude caustique exempte de carbonate; la présence de carbonate amène inévitablement une perte partielle de la quantité d'or, et même une perte totale si l'or se trouve en petite quantité, car le carbonate de soude amène dans les solutions d'or un précipité que même la soude caustique ne redissout pas. En outre, le précipité d'oxyde de mercure contient toujours de petites quantités de platine que même un lavage à l'eau chaude ne peut éliminer. La séparation de l'or du platine se fait ensuite en ajoutant de l'acide oxalique au liquide filtré, on filtre à nouveau et on dose le liquide filtré au moyen du chlorure d'ammonium ou du chlorure de potassium. Cette séparation ne réussit que si la quantité de platine est assez considérable. En outre, les chloroplatinates de potassium ou d'ammonium sont un peu solubles dans l'eau, ce qui entraîne une nouvelle perte.

Voici la méthode proposée par l'auteur, et qui doit être exempte de ces nombreux inconvénients:

Les sulfures de mercure, de platine et d'or sont dissous dans l'eau régale et le résidu de l'évaporation est repris par l'eau, puis on ajoute de l'acide oxalique à cette solution aqueuse pour séparer l'or. On filtre s'il est nécessaire et, dans le liquide filtré, faiblement acidulé par de l'acide chlorhydrique, on fait tomber de la poudre de magnésium métallique. Si on observe la présence d'un précipité noir floconneux qui, après lavage, se trouve insoluble dans l'acide nitrique concentré et chaud, c'est preuve que l'on a affaire à du platine; si, au contraire, il se dissout, c'est que l'on a un mélange de platine et de mercure; si le précipité est gris au lieu d'être noir, on n'a affaire qu'à du mercure seulement.

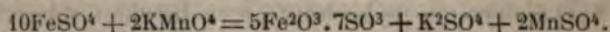
G. F. JAUBERT.

Sur la détermination du titre du permanganate de potassium; V. E. PAVLOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 621 à 647). — Malgré son importance au point de vue analytique, la ques-

tion du titrage du permanganate n'a pas été suffisamment élucidée; on n'a pas jusqu'ici déterminé bien nettement l'influence de divers facteurs, tels que la présence d'impuretés dans le fer employé, la nature et la concentration de l'acide avec lequel on a acidulé le corps réducteur, etc. Afin de combler cette lacune, l'auteur a effectué un grand nombre d'expériences comparatives pour déterminer le titre d'un permanganate au moyen du fer, du sulfate double de fer et d'ammonium, de l'acide oxalique déshydraté, de l'acide oxalique hydraté, de l'oxalate de sodium et de l'oxalate de plomb.

On admet généralement que la réduction du permanganate jusqu'à l'état de composé MnX^2 (X élément ou radical monovalent) ne se fait complètement qu'en milieu fortement acide, et qu'il se forme un précipité de peroxyde de manganèse, s'il n'y a pas dans la liqueur un excès d'acide; en réalité, la formation de peroxyde de manganèse ne dépend que de la façon de verser le caméléon dans la solution du sel ferreux: si on le verse trop rapidement et qu'on n'agite pas énergiquement, l'oxydant réagit sur une quantité trop faible de réducteur et le permanganate est réduit seulement en peroxyde de manganèse, lequel ne réagit que très lentement sur le sel ferreux; au contraire, quand on verse l'oxydant peu à peu et en agitant la liqueur, il ne se forme qu'un dépôt à peine sensible, lorsque tout le sel ferreux est complètement oxydé. Il est difficile de saisir le moment précis de la fin de la réaction, car avant de prendre la couleur violette du caméléon, la liqueur devient rouge vineux; si l'on ajoute alors quelques gouttes d'acide sulfurique, elle s'éclaircit subitement et, fait assez remarquable, elle devient plus limpide que si l'on avait ajouté la même quantité d'acide avant de titrer; pour terminer l'oxydation, il suffit ensuite d'une quantité insignifiante de permanganate.

Les expériences de l'auteur sur le sulfate ferreux et sur le sulfate double de fer et d'ammonium lui ont montré que la quantité de permanganate nécessaire est la même, que la liqueur ait été acidulée avant l'opération ou seulement vers la fin. La réaction est la même en milieu neutre ou acide et s'exprime par l'équation



Il est assez important de n'employer que la quantité d'acide strictement nécessaire, car l'acide sulfurique peut contenir des corps qui agissent, soit sur le permanganate, soit sur le corps oxydable (par exemple: As^3O^3 , As^3O^5 , FeX^3 , matières organiques) et qu'il est difficile d'enlever. Dans le titrage par le fer ou les sels ferreux, l'auteur emploie une quantité d'acide (8,05 0/0 et 17 0/0)

qui est trois fois la quantité théorique ; pour des dilutions considérables, la quantité d'acide doit être augmentée ; si elle est plus faible, la liqueur prend vers la fin une teinte brune due à la dissociation du sel de fer et gênante pour saisir la fin de la réaction. Dans le titrage avec l'acide oxalique, l'auteur a observé que l'on peut faire varier dans des limites très larges, la quantité d'acide sulfurique sans modifier les résultats pourvu qu'on ne chauffe pas au delà de 35-40° ; mais une quantité double de la quantité théorique suffit.

On peut remplacer l'acide sulfurique par de l'acide azotique (à 10 0/0) ; les résultats ne changent pas ; c'est ce que l'auteur a vérifié par des titrages à l'oxalate de sodium et au sulfate ferreux.

1° Titrage par le fer. — Le fer employé contient toujours des traces de soufre et de phosphore et une quantité plus ou moins grande de carbone ; ce dernier est une cause importante d'erreur : d'abord son poids doit être déduit du poids total ; ensuite l'action de l'acide sulfurique le transforme partiellement en carbures d'hydrogène que l'ébullition, même prolongée, ne chasse pas complètement, et il reste un dépôt de carbone qui est attaqué par le permanganate, qui s'oxyde même avant que tout le sulfate ferreux soit transformé. L'auteur a étudié l'effet de ce carbure. Il a employé pour cela du fer de Trommsdorff, relativement très pur. Dans une première expérience, le fer était dissous à froid, et le dépôt, lavé à l'acide sulfurique bouillant (de même concentration que l'acide employé, 18 0/0), puis à l'eau bouillante, fut traité par le caméléon ; il s'oxyde d'abord très rapidement, puis plus lentement ; pour terminer l'oxydation, il faut ajouter un excès de permanganate, excès qui fut ensuite titré à l'acide oxalique ; la quantité de permanganate employée pour oxyder le carbone contenu dans 1 gramme de fer correspond à 0,00904 gramme de fer.

Dans une autre expérience où la solution ferreuse a été bouillie pendant un quart d'heure, le dépôt de carbone par gramme de fer correspond à 0,0045 gramme de fer ; dans une troisième expérience, où l'ébullition a été prolongée pendant une heure et demie, il correspond à 0,0027 gramme de fer.

Ces résultats montrent que le titre trouvé dépend de la durée et de l'intensité de l'ébullition de la solution ferreuse, ébullition qui expulse plus ou moins complètement les carbures volatils ; l'action du résidu de carbone peut compenser celle du fer dont il tient la place. En effet, admettant que le fer contient 0,4 0/0 de carbone, la quantité de caméléon dans les expériences précédentes corres-

pond, au lieu de 100 0/0 de fer, à 100,5 0/0 ($99,6 + 0,9$) dans la première, à 100,05 0/0 ($99,6 + 0,45$) dans la seconde, et à 99,87 0/0 ($99,6 + 0,27$) dans la troisième.

On voit que dans le cas de la seconde expérience, qui est le cas ordinaire, le titre trouvé est à peu près le même qu'avec du fer absolument pur; mais il ne faut pas déduire du poids du fer le poids du carbone qui y est contenu, contrairement à la recommandation de quelques auteurs.

L'auteur a souvent observé que lorsqu'on verse le permanganate trop lentement, il en faut un peu plus que si on le verse plus vite, ce qui s'explique par la présence de matières moins oxydables; dans ce dernier cas, on doit considérer comme la fin de la réaction le moment où la coloration cesse de disparaître rapidement, où elle persiste pendant quelques secondes malgré l'agitation.

Il est à remarquer aussi qu'un léger excès de permanganate dans l'acide oxalique donne un précipité de peroxyde de manganèse, tandis que, dans $\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3$, un excès même assez grand se décolore au bout de quelques minutes sans donner de peroxyde, ce qui résulte évidemment de la présence de matières réductrices.

2° *Titrage par le sulfate double de fer et d'ammonium.* — Cette méthode donne des résultats concordant avec ceux des méthodes suivantes: L'auteur a employé des échantillons en gros cristaux conservés depuis neuf ans. Traité par l'acide azotique fumant, puis chauffé au rouge, le sel a laissé un résidu de peroxyde de fer conforme à la théorie $[\text{FeSO}^4.(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}]$; le sel ne contenait pas de peroxyde de fer, car, après avoir été réduit par le zinc, il a donné les mêmes résultats avec le caméléon. Il convient de faire la solution au moment de s'en servir, car la solution dans l'eau bouillie, exposée à l'air, se trouble rapidement par suite de la formation d'un sel basique de peroxyde. Il ne faut pas non plus employer du sel pulvérisé depuis longtemps, à moins qu'il n'ait été conservé dans un flacon bien bouché.

3° *Titrage par l'acide oxalique déshydraté et par l'acide oxalique hydraté.* — On ne peut avec l'acide oxalique déshydraté obtenir des résultats satisfaisants que si l'acide a été purifié parfaitement et complètement privé de son eau de cristallisation; la pesée doit être faite rapidement: 1^{re}, 7466 d'acide dans la cage de la balance ont absorbé 0^{re},0021 d'eau en dix minutes.

L'acide oxalique s'emploie pour doser un excès de permanganate, la coloration disparaît avant qu'on ait ajouté la quantité d'acide oxalique nécessaire, et il se forme des flocons de peroxyde de manganèse; si on chauffe alors sans dépasser 50° et qu'on ajoute l'acide

calique goutte à goutte, la liqueur s'éclaircit et la fin de l'opération est nettement marquée par la décoloration complète.

La solution d'acide oxalique peut être conservée sans altération, mais avec des précautions minutieuses : stérilisation de l'eau, conservation à l'abri de la lumière ; il vaut mieux faire une nouvelle solution que d'en employer une faite depuis plus de trois jours. L'acide oxalique hydraté ne présente pas plus de garanties d'exactitude que l'acide anhydre ; préparé avec le plus grand soin, il contient toujours un peu plus d'eau (0,3 à 0,6 0/0) que ne l'indique la formule, et, si l'on veut l'employer, il faut titrer sa teneur en acide (par les méthodes acidimétriques ou par oxydation) et faire les corrections correspondantes.

4° Titrage par l'oxalate de sodium. — L'oxalate de sodium ne contenant pas d'eau de cristallisation et n'étant pas hygroscopique, peut être employé très avantageusement ; mais il est très difficile de l'obtenir pur, exempt de bicarbonate ou d'oxalate acide. L'auteur s'est arrêté au mode de préparation suivant : A de l'alcool (10° à 99,5 0/0) qui a été soumis à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, pour le priver d'acide carbonique, ajoute du sodium en gros morceaux (21^{gr},191) ; pendant le refroidissement de l'alcoolate, l'air ne peut rentrer dans le ballon qu'en versant un tube à chaux sodée ; une solution bouillante d'acide oxalique hydraté (57^{gr},789 dans 200^{cc} d'eau, environ 0,2 0/0 de moins que n'exige la théorie) est versée dans l'alcoolate et on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour avoir 650 centimètres cubes. Le précipité est filtré, lavé, puis desséché à 100°. Pour favoriser la purification, on le dissout dans l'eau et on le précipite par addition d'alcool ; on le dessèche ensuite à 110°, ce qui est suffisant pour chasser l'eau ; si le sel continuait à perdre de son poids au delà de 110°, c'est qu'il contiendrait du bicarbonate. Pour vérifier la pureté du sel, on en mélange un poids déterminé avec un excès de silice qu'on chauffe au rouge dans un creuset de platine pendant vingt à trente minutes, et on pèse la matière qui est restée. L'expérience montre qu'on obtient presque exactement le résultat théorique.

Les titrages effectués avec l'oxalate de sodium ainsi préparé sont parfaitement concordants entre eux et avec les meilleurs titrages effectués par les autres méthodes ; l'auteur considère ce procédé comme le meilleur.

5° Titrage par l'oxalate de plomb. — L'oxalate de plomb, qui ne contient pas d'eau de cristallisation, n'est pas hygroscopique et

possède un poids moléculaire considérable, a été recommandé par Stolba pour le titrage du caméléon.

L'auteur ignore la façon dont Stolba contrôlait la pureté de ce sel; mais ses propres expériences lui ont montré que, si l'oxalate de plomb, préparé par divers procédés et purifié autant que possible, lui a donné des résultats à peu près concordants entre eux (0,01184 environ pour un permanganate), ces résultats diffèrent beaucoup de ceux fournis par les autres méthodes (0,01165).

L'auteur a pu cependant obtenir des dosages assez exacts au moyen d'un sel qu'il a purifié par chauffage avec une solution d'acide oxalique et par lavage à l'eau bouillante, puis desséché à 120° jusqu'à poids constant. Pour l'analyse, il faut d'abord décomposer l'oxalate par de l'acide sulfurique étendu (5 à 8 fois la quantité théorique) et chauffer pendant dix à quinze minutes avant de verser le caméléon, sans quoi il se formerait du peroxyde de plomb qui ne réagit que lentement sur l'acide oxalique.

Bien que l'oxalate de plomb pur puisse être obtenu, l'auteur n'en recommande pas l'emploi.

On trouvera dans l'original des tableaux résumant les résultats de nombreuses expériences, ainsi que des détails sur la façon d'obtenir l'eau pure et surtout exempte de matières organiques, sur la conservation du permanganate, sur les vases et burettes employés.

Les conclusions de ce travail sont :

1° Pour aciduler les liqueurs titrées, il faut n'employer que la quantité d'acide minimum;

2° On peut sans inconvénient employer l'acide azotique;

3° Le titrage d'un permanganate par le fer ne donne des résultats satisfaisants que si on a convenablement chassé les hydrocarbures et que si l'on titre rapidement;

4° L'acide oxalique et les solutions acidulées de ses sels conviennent pour un titrage inverse, car le peroxyde de manganèse qui se forme dès les premiers instants réagit facilement entre 30 et 50° sur l'acide oxalique;

5° La matière qui convient le mieux pour titrer le permanganate est l'oxalate de sodium pur préparé par l'action de l'acide oxalique sur l'alcoolate;

6° L'oxalate de plomb, préparé par le procédé indiqué par Stolba, n'est pas pur; le sel pur s'obtient en chassant l'acide acétique par l'action prolongée de l'acide oxalique;

7° La solution de permanganate peut être conservée pendant plusieurs années sans altération sensible.

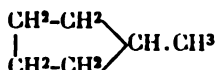
A. CORVSY.

CHIMIE ORGANIQUE

Sur le méthylpentaméthylène synthétique; M. KONOVALOF et V. MARKOVNIKOF (*Bull. Soc. des naturalistes de Moscou*, dans *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, 2^e partie, p. 125). — En partant de l'acide β -méthyladipique, les auteurs ont préparé par le procédé habituel la méthylpentaméthylènegécétone bouillant à 143°,5 sous la pression de 738^{mm},5; sa densité $d_4^0 = 0,9314$.

Par réduction de la cétone, on obtient un alcool bouillant à 150°,5-151°, de densité $d_4^0 = 0,9278$.

Par l'action de l'acide iodhydrique sur cet alcool, on obtient le carbure



bouillant à 71°,5-72°, de densité $d_4^0 = 0,76829$. A. CORVISY.

Sur la polymérisation des carbures éthyléniques; J. KON-BAKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, séance du 3 octobre 1896). — Selon l'auteur, la question du mécanisme de la condensation des carbures éthyléniques ne peut pas être considérée comme résolue, car les schémas de cette réaction, présentés par Berthelot, Boutlerof et Lvof ne sont pas complètement satisfaisants.

Pour élucider cette question, l'auteur a étudié la formation du dibutylène au moyen de l'isobutylène et du chlorure de butyle tertiaire, et la formation du diamylène au moyen du triméthyléthylène et du chlorure d'amyle tertiaire sous l'influence du chlorure de zinc.

La synthèse du dibutylène fut effectuée de la façon suivante : un mélange en quantités moléculaires d'isobutylène et de chlorure de butyle tertiaire avec une petite quantité de chlorure de zinc (1 gr. ZnCl_2 pour 10 gr. de carbure) était enfermé dans des tubes scellés; la réaction terminée, le contenu des tubes était versé dans de l'eau froide acidulée par de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique; après dessiccation sur du chlorure de calcium, la matière était soumise à la distillation fractionnée sous la pression de 21 millimètres. Comme on ne pouvait de cette façon séparer des hydrocarbures les produits chlorés, toute la matière distillée fut

traitée par de l'oxyde d'argent humide et ensuite lavée avec une grande quantité d'eau, ce qui permet de la partager en deux parties, l'une soluble, l'autre insoluble.

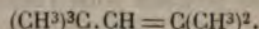
La partie insoluble dans l'eau fut elle-même partagée par la distillation en deux portions, l'une bouillant à 101-101°,7, l'autre à 177-178°.

La première portion est du dibutylène pur, de densité $d_0^0 = 0,7326$. Pour comparer ce corps avec le diisobutylène de Boutlerof, on prépara ce dernier par le procédé de Boutlerof, point d'ébullition 102°,5, densité $d_0^0 = 0,7360$; puis on combina ces carbures avec les hydracides. Les produits se sont montrés identiques par leur composition et leurs propriétés physiques; en leur enlevant les éléments de l'hydracide, on obtient un seul et même carbure, bouillant à 102°,5, l'isodibutylène. La fraction bouillant à 177-178° est un tributylène.

La partie soluble dans l'eau consistait en triméthylcarbinol et isodibutol.

Ainsi, dans la synthèse du dibutylène, on a obtenu : le dibutylène, le tributylène, le triméthylcarbinol et l'isodibutol; ces deux dernières substances paraissent s'être formées par l'action de l'oxyde d'argent sur les halohydrines correspondantes. D'après cela, l'auteur pense que dans la première phase de la réaction, sous l'influence du chlorure de zinc, $(\text{CH}^3)_3\text{CCl}$ s'unit à $(\text{CH}^3)_2\text{C}=\text{CH}^2$ pour donner un chlorure d'octyle auquel l'isobutylène enlève HCl , ce qui forme l'isodibutylène et $(\text{CH}^3)_3\text{CCl}$. Ce dernier fait fut démontré par une expérience directe : un mélange d'isobutylène et de chlorure d'octyle, à la température ordinaire, forme du dibutylène bouillant à 101-102° et $(\text{CH}^3)_3\text{CCl}$.

Quant à la structure du dibutylène obtenu, la question sera résolue par l'oxydation au moyen du permanganate; elle est probablement



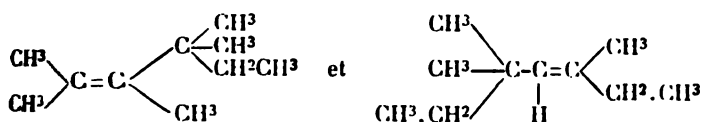
La synthèse du diamylène fut effectuée de la même façon au moyen du triméthyléthylène et du chlorure d'amyne tertiaire sous l'influence d'un peu de ZnCl^2 .

Par la distillation fractionnée des produits de la réaction, on a obtenu trois portions : la première, bouillant de 86° à 154°; la seconde, de 154° à 159° (toutes deux sous la pression de 762^{mm}), et la troisième, bouillant entre 50° et 80°, sous la pression de 12 millimètres.

La première portion est un mélange de chlorure d'amyne tertiaire et de diamylène; la seconde est formée de diamylène exclu-

sivement, et la troisième est un mélange de diamylène et de chlorhydrate de diamylène. Le diamylène ainsi préparé est identique à celui de Wichnegradsky et Erlenmeyer. L'iodhydrate de ce diamylène, traité par l'oxyde d'argent humide, a donné un hydrate qui réagit sur le sodium métallique et sur le perchlorure de phosphore comme les alcools. Cet hydrate de diamylène, traité par le chlorure de carbonyle, fournit un uréthane qui, par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'acétate d'éthyle, se dépose sous deux formes : sous forme de petits prismes et sous forme de petites aiguilles. Les cristaux se subliment sans fondre à 214°.

Quant à la structure du diamylène obtenu, l'auteur pense que c'est un mélange des deux carbures



Cette question ne pourra être définitivement résolue que lorsqu'on aura obtenu à l'état de pureté le triméthyléthylène et le méthyléthyléthylène non symétrique, car le triméthyléthylène dont on est parti est un mélange de ces deux isomères.

Par le procédé de Lebel, l'auteur a obtenu avec l'alcool amylique de fermentation un alcool optiquement actif, avec pouvoir rotatoire $\alpha_D = -5^{\circ},12$, au moyen duquel il a préparé le méthyléthyléthylène bouillant à 31-32°. Le diamylène préparé avec ce carbure bout à 157-157°,5 sous la pression de 759 millimètres.

L'auteur se propose de préparer le triméthyléthylène pur au moyen de l'iodhydrique du méthylisopropylcarbinol.

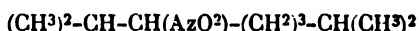
Il explique le mécanisme de la condensation de la façon suivante : la réaction comprend trois phases ; dans la première, il se forme une combinaison de ZnCl_2 avec le carbure éthylénique ; dans la seconde, les chlorhydrines d'alcool tertiaire agissent sur le composé zinc-organique et forment un chlorure d'octyle ou de décyle, qui, par élimination de HCl , se transforme en octylène ou décylène. Selon l'auteur, les synthèses réalisées sous l'influence du chlorure d'aluminium, du fluorure de bore, etc., soit dans la série grasse, soit dans la série aromatique, s'accomplissent suivant un mécanisme semblable.

A. CORVSY.

Action nitrante de l'acide azotique sur les carbures saturés et leurs dérivés ; H. KONOWALOW (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2199).

— Ce travail complète de précédentes recherches (*D. ch. G.*, t. 28, p. 1852).

Nitration du diisoamyle. — Outre le dérivé mononitré tertiaire qui est le produit principal de la réaction, il se forme un mélange de deux dérivés nitrés secondaires



et



Après séparation des dérivés mononitrés, on obtient, en traitant le résidu de la nitration par l'éthylate de sodium, un corps qu'on purifie par cristallisation dans le benzène et qui fond à 101,5-102°. Il répond à la composition $\text{C}^{10}\text{H}^{20}(\text{AzO}^2)_2$.

Ce dérivé dinitré est insoluble dans l'eau, les alcalis et les acides, peu soluble dans l'éther et la ligroïne, mais se dissout facilement dans le benzène d'où il cristallise en prismes. Il se sublime à 100° et est entraîné lentement par la vapeur d'eau.

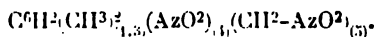
Ce corps a été obtenu encore par nitration du mononitrodiisoamyle tertiaire; sa constitution doit donc être la suivante :



Par réduction, au moyen du zinc et de l'acide acétique, on obtient une diamine qui bout à 223-225° sous 743 millimètres. Cette amine est soluble dans l'eau, fixe l'acide carbonique atmosphérique et se volatilise avec la vapeur d'éther. Son chlorhydrate cristallise en aiguilles et son sulfate en sphérocristaux. Le chloroplatinate se présente en tables rhombiques. Ses sels sont facilement solubles dans l'eau, sauf l'oxalate.

Nitration du mésitylène. — Sa nitration est effectuée au moyen de l'acide azotique dilué dans l'eau ou l'acide acétique. Le produit de la réaction est lavé avec un alcali étendu et le mésitylène en excès, entraîné par la vapeur d'eau. Le résidu est alors traité par de la potasse concentrée qui dissout le nitromésitylène primaire; ce dernier est ensuite précipité par un courant d'acide carbonique.

Le nitromésitylène primaire $\text{C}^6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2\text{-AzO}^2)$, dissous dans l'acide azotique, de densité 1,47, se transforme en un corps cristallisant en octaèdres fusibles à 85,5-86°, et qui répond à la constitution suivante



Ce dérivé nitré se dissout facilement dans les alcalis en donnant des sels rouge orange qui fournissent avec le perchlorure de fer la réaction caractéristique des composés nitrés. Le permanganate alcalin donne de l'acide o.-nitromésitylénique.

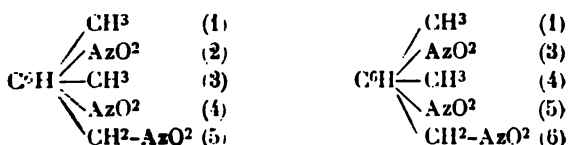
traitant le m.-m.-xylylnitrométhane par un grand excès d'acide azotique, on obtient deux corps dont l'un, le plus abondant, est soluble dans l'alcool froid où l'autre se dissout beaucoup plus lentement. Ce sont deux isomères $C^6H^4(AzO^2)^2$; le premier fond à $118^{\circ},5$ et le second, qui n'a pu être complètement purifié, 8° .

Les deux corps se décomposent un peu au-dessus de leur point de fusion, et se dissolvent dans les alcalis en formant des sels.

Les sels de sodium donnent avec le perchlorure de fer des précipités rouges, dont l'un, correspondant au corps fusible à $117,5^{\circ}$, est insoluble dans l'éther et le benzène, mais soluble dans l'acide de carbone, tandis que le second, dérivé du corps fusible à 8° , est soluble dans tous ces solvants.

L'auteur n'a pas pu obtenir de formes instables de ces dérivés nitrés. L'oxydation au moyen du permanganate fournit deux dinitromésityléniques, dont l'un (correspondant au nitro-117-118 $^{\circ}$) fond à $209-211^{\circ}$, et l'autre (correspondant au nitro-69-72 $^{\circ}$) à 204° .

Les deux dérivés trinitrés ne peuvent être représentés que par les formules suivantes :



L'auteur se propose de déterminer laquelle convient à chacun des deux corps obtenus.

Les chaleurs de combustion des dérivés nitrés obtenus sont résumées dans le tableau suivant :

DÉRIVÉS NITRÉS.	POINT de fusion.	CHALEUR de combustion rapportée à 1 molécule-gramme
$H^4^2AzO^2$	44°	1316660
$H^4^2CH^2-AzO^2$	$46-47^{\circ}$	1296332
$H^4^2AzO^2$	$86-87^{\circ}$	1188710
H^4^2 et $H^4^3AzO^2$ et $H^4^3AzO^2$	$85,5-86^{\circ}$	1163857

Constantes d'affinité de quelques acides organiques ; J. M. LOVÉN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 19, p. 456). — Ce mémoire contient un certain nombre de mesures de conductibilités électriques d'acides sulfonés.

Les constantes d'affinité (K) déterminées par l'auteur sont indiquées dans le tableau suivant :

	K.
Benzène-sulfone-glycocolle $C^6H^5.SO^2.NH.CH^2.COOH$	0,0351
o.-Toluène-sulfone-glycocolle.....	0,0282
p.-Toluène-sulfone glycocolle.....	0,0347
m.-xylène-sulfone-glycocolle.....	0,0270
Pseudocumène-sulfone glycocolle.....	0,0218
m.-xylène-sulfone-alanine.....	0,0243
Benzène-sulfone-asparagine.....	0,0715
Acide β -dibromméthyl-sulfone-propionique.....	0,0205
— β -dichlorméthyl-sulfone-propionique.....	0,0198
— benzène sulfinique.....	3,5 (env)
— p.-toluène sulfinique.....	2,5 (env)
Acide séléniumdiglycolique $(COOH.CH^2)^2Se$	0,0424
— diphenylèneglycolique.....	0,100
— β -thiophénique.....	0,0078

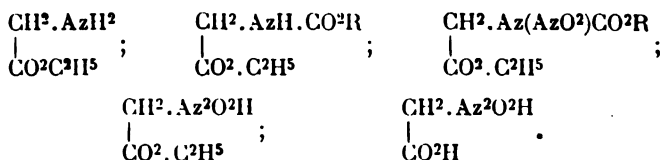
P. DUTOIT.

Sur l'acide nitraminacétique ; A. HANTZSCH et W. V. METCALF (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1680). — Ce travail est le résumé de recherches expérimentales et ne présume rien sur la constitution de l'acide nitraminacétique. Bien que ce corps y soit désigné par la formule $CO^2H.CH^2.Az^2O^2H$, on ne doit pas l'envisager comme une nitramine primaire $R.Az.AzO^2$. Bien des raisons tendent à

lui faire attribuer la forme $CO^2H.CH^2.Az-Az.OH$

celle de l'acide diazobenzolique isolé par l'un des auteurs.

Préparation. — L'acide a été préparé par la méthode de Franchimont, en passant par l'intermédiaire des composés suivants :



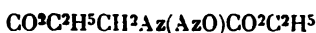
L'éther *amidoacétique* s'obtient par l'action de l'acide chloracétique, sur l'ammoniaque, suivant le procédé de Curtius.

L'éther *uréthanacétique* $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^3.\text{CH}^2.\text{AzH}.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^3$, par l'éther glycollique et l'éther chlorocarbonique, en présence de carbonate de soude. Grands prismes blancs, fondant à $24^{\circ}, 5-27^{\circ}$.

Saponifié par l'acide chlorhydrique concentré, il engendre :

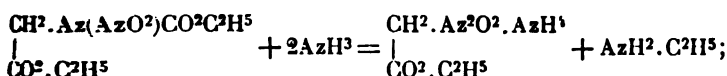
L'acide *uréthanacétique* $\text{CO}^2\text{H}.\text{CH}^2.\text{AzH}.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^3$, cristaux fusibles à $67-69^{\circ}$, facilement solubles dans l'eau, se laissant nitroser et nitrer.

C'est ainsi que la solution étherée de ce corps, saturée d'acide nitreux, donne naissance à l'éther *nitroso-uréthanacétique*



huile jaune, insolidifiable.

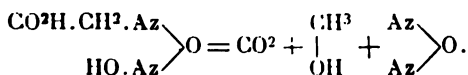
L'éther *nitraminacétique* se prépare en saturant l'éther *nitro-uréthanacétique* par le gaz ammoniac sec :



Cristaux fusibles à $24-25^{\circ}$, que la saponification transforme en :

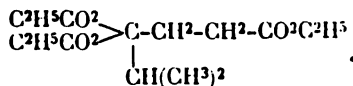
Acide *nitraminacétique* $\text{CO}^2\text{H}.\text{CH}^2.\text{Az}^2\text{O}^2\text{H}$. Ce corps fond à $103-104^{\circ}$ avec décomposition ; il forme un sel de potassium faiblement explosif et précipite les sels de plomb et de protoxyde de mercure.

A 125° , il se décompose partiellement en acide carbonique, protoxyde d'azote et en un liquide offrant les propriétés de l'alcool méthylique, phénomène en accord avec la formule hydroxylée proposée au début :



H. COPAUX.

Action du β -iodopropionate d'éthyle sur le dérivé sodé de l'isopropylmalonate d'éthyle ; J. L. HEINKE et W. H. PERKIN (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1506). — Les auteurs ont obtenu dans cette action une huile épaisse, incolore, bouillant à $228-230^{\circ}$, sous une pression de 100 millimètres, et qui répond à la formule d'un 2-méthylhexanoate d'éthyle 3.3-diméthylate d'éthyle



Ce corps, saponifié par la potasse alcoolique, fournit le sel de

potassium de l'acide correspondant. Cet acide n'a pu être obtenu directement à l'état cristallin. Chauffé à 200°, il perd de l'anhydride carbonique en donnant l'acide isopropylglutarique. Celui-ci a été purifié en le transformant en anhydride qui distille à 217-222° sous 100 millimètres et se solidifie par refroidissement. Ces cristaux furent privés d'huile en les étendant sur une porcelaine poreuse, et recristallisés dans la ligroïne.

L'anhydride isopropylglutarique fond à 53-54°; traité par l'aniline en solution benzénique, il donne le *dérivé phénylamidé* fusible à 158°; sa solution dans l'eau bouillante, saturée d'acide chlorhydrique et abandonnée au repos, laisse déposer des cristaux d'acide isopropylglutarique, fusibles à 94-95°.

Heptanedioïque-4.4-diméthylloïque $\begin{matrix} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$.

— Dans une de leurs opérations, ayant fait réagir sur le β -iodopropionate d'éthyle un isopropylmalonate qui renfermait du malonate d'éthyle, les auteurs obtinrent un liquide passant à 230-235° sous 30 millimètres et répondant à la formule de l'heptanedioate d'éthyle diméthylloate d'éthyle déjà obtenu par Emery (*Ber.*, 1891, t. 24, p. 282) en traitant le malonate d'éthyle par le β -bromopropionate d'éthyle. Les auteurs ont réussi à saponifier cet éther, au moyen de la potasse alcoolique. L'acide correspondant se décompose rapidement à 185-187° en perdant de l'anhydride carbonique.

Heptane-dioïque-4-méthylloïque $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH} < \begin{matrix} \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H} \end{matrix}$ —

Cet acide a été obtenu en chauffant le précédent à 200°, jusqu'à ce que le dégagement d'anhydride carbonique eût cessé. Le résidu sirupeux fut dissous dans l'eau chaude et la solution refroidie exposée dans le vide sur de la potasse. Il se dépose dans ces conditions de beaux prismes incolores, fusibles à 114-115° (Emery indique 106-107°).

A. VALEUR.

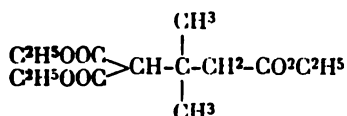
Dérivés des acides propionique, acrylique et glutarique; William Henry PERKIN (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1457). — L'auteur décrit un certain nombre de corps obtenus au cours d'un travail ayant eu pour but la synthèse de l'acide camphorique en se basant sur la formule de Bredt.

Méthylbuténoïque (diméthylacrylique) $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}^3)_2$ (PERKIN et GOODWIN). — L'acide diméthylacrylique a été préparé en chauffant avec la potasse alcoolique, l' α -bromo-isovalérate d'éthyle.

Cet acide cristallise dans la ligroïne en aiguilles fusibles à 69°, et solubles dans la plupart des solvants organiques.

Le *diméthylacrylate d'éthyle* a été obtenu en faisant digérer l'*α-bromo-isovalérate d'éthyle* avec la quinoléine ou par éthérification directe ; il bout à 154-155°.

3.3-Diméthylpentanoate d'éthyle-4-méthylate d'éthyle



(PERKIN et GOODWIN). — Les auteurs ont préparé cet éther en traitant le diméthylacrylate d'éthyle par le dérivé sodé du malonate d'éthyle en présence d'alcool. Ce composé distille à 203° sous 60 millimètres (Auwers indique 194° sous 43^{mm}).

En saponifiant par la potasse l'éther dissous dans l'alcool méthylique, on obtient le *3.3-diméthylpentanoïque-4-méthylïque*, acide qui se ramollit à 168° et se décompose à 173° en perdant de l'anhydride carbonique. Ce corps est soluble dans l'eau et l'alcool et très peu dans l'acide chlorhydrique, de sorte que la solution aqueuse laisse déposer l'acide quand on la sature de gaz chlorhydrique.

Son sel d'ammonium ne précipite point par le sulfate de cuivre les chlorures de baryum et calcium, mais donne avec l'acétate de plomb un précipité gélatineux et avec le nitrate d'argent un précipité blanc.

3.3-Diméthylpentanedioïque (diméthylglutarique)

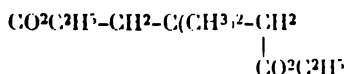


(PERKIN et W. GOODWIN). — En chauffant au-dessus de son point de fusion, à 185-190°, le *3.3-diméthylpentanoïque-4-méthylïque*, on obtient le *3.3-diméthylpentanedioïque*.

Cet acide fond à 101° ; il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

L'acétate de plomb et le nitrate d'argent précipitent la solution du sel d'ammonium.

Le 3.3-diméthylpentanedioate d'éthyle



distille à 231-243° sous 755 millimètres.

L'anhydride du diméthylpentanedioïque fond à 124-125° et bout à 210-220°, il se dissout dans le benzène et dans le pétrole bouillant de 210-220°).

Le dérivé phénylamidé $\text{CO}^2\text{H}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{C}(\text{CH}^3)^2\cdot\text{CH}^2\cdot\text{COAzHC}^6\text{H}^5$ lentement chauffé, se ramollit à 128° et fond à 131° . Il est très soluble dans l'alcool et le chloroforme et cristallise dans l'alcool dilué.

L'anile cristallise dans l'alcool dilué en plaques fusibles à $156\text{--}157^\circ$.

2.3-Diméthylbutanoïque
$$\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{--CH--CH--CO}^2\text{H} \\ | \quad | \\ \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \end{array}$$
. — L'auteur a

préparé ce corps par la méthode indiquée par Romburg (*Rec. trav. Chim.*, t. 5, p. 231) en hydrolysant l'isopropylacéto-acétate d'éthyle.

Ce composé se présente sous forme d'un liquide mobile d'odeur désagréable bouillant à $189\text{--}190^\circ$.

2.3-Diméthyl-2-bromobutanoate d'éthyle
$$\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{--CH--CBr--CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ | \quad | \\ \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \end{array}$$
.

— Cet éther a été préparé en bromant le *2.3-diméthylbutanoïque* (isopropylacétique) et en éthérifiant l'acide obtenu. C'est un liquide incolore, d'odeur désagréable, bouillant à 130° sous 100 millimètres.

2.3-Diméthylbuténoïque (triméthylacrylique)
$$\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{--C=C--CO}^2\text{H} \\ | \quad | \\ \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \end{array}$$
.

— Ce composé a été préparé en saponifiant le produit de l'action de la potasse alcoolique sur le précédent. Il se produit également

du *2.3-diméthyl-2-butanoloïque*
$$\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{--CH--C(OH)--CO}^2\text{H} \\ | \quad | \\ \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \end{array}$$
.

En distillant le produit de la réaction, il passe à $204\text{--}205^\circ$ (à 150° sous 100^{mm}) une huile consistant en un mélange de deux isomères, les acides isopropylacrylique et triméthylacrylique. Par le froid de l'hiver, ce dernier acide se dépose du mélange en beaux cristaux prismatiques se ramollissant à 67° et fondant à $70\text{--}71^\circ$.

Il est soluble dans l'eau chaude et dans la plupart des solvants organiques.

Le dérivé phénylamidé de cet acide
$$\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{--C=C--COAzHC}^6\text{H}^5 \\ | \quad | \\ \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \end{array}$$

a été obtenu en traitant l'acide par le trichlorure de phosphore et en faisant réagir l'aniline sur le chlorure d'acide ainsi préparé. Le liquide sirupeux ainsi produit est précipité à froid par la ligroïne et le dépôt recristallisé deux fois dans le pétrole léger (bouillant à $70\text{--}80^\circ$) à l'ébullition.

Ce composé fond à $93\text{--}94^\circ$; il est presque insoluble dans l'eau, soluble dans la plupart des solvants organiques.

2.3-Diméthyl-2.3-dibromobutanoïque (acide dibromotriméthylpropionique) $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{-CBr} \text{---} \text{CBr-CO}^2\text{H} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}^3 \qquad \text{CH}^3 \end{array}$. — Le 2.3-diméthylbuté-

noïque se combine facilement au brome en solution chloroformique; le produit de la réaction, soumis à l'évaporation spontanée, abandonne un solide qu'on met en contact avec la porcelaine creuse et qu'on fait ensuite cristalliser dans le pétrole léger bouillant (point d'ébullition 100-105°).

Cet acide fond à 190-191° en se décomposant.

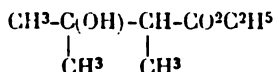
2.3-Diméthyl-3-bromobutanoïque (acide β-bromotriméthylpropionique) $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{-CBr} \text{---} \text{CH-CO}^2\text{H} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}^3 \qquad \text{CH}^3 \end{array}$. — Cet acide a été préparé par

l'action de l'acide bromhydrique fumant saturé à 0° sur le 2.3-diméthylbuténoïque. Il se ramollit à 83° et fond vers 87-88°; il est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans la plupart des solvants organiques. Soumis à l'ébullition avec de l'eau, il se décompose en perdant de l'acide bromhydrique.

2.3-Diméthyl-3-iodobutanoïque (acide β-iodotriméthylpropionique) $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{-CI} \text{---} \text{CH-CO}^2\text{H} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}^3 \qquad \text{CH}^3 \end{array}$. — Préparé par l'action de l'acide

iodhydrique à froid sur le 2.3-diméthylbuténoïque, ce corps fond à 80-82° et se décompose facilement par l'action de la chaleur ou même de la lumière solaire. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans la plupart des solvants organiques. L'acide nitrique concentré le décompose instantanément avec séparation d'iode.

Condensation de l'acétone avec le 2-bromopropanoate d'éthyle. Formation de 2.3-diméthyl-3-butanoloate d'éthyle



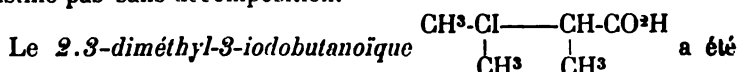
(PERKIN et J. F. THORPE). — Cette condensation a été faite en présence de zinc extrêmement propre et sec. Il se forme entre autres produits le 2.3-diméthylbutanoloate d'éthyle qui distille à 105° sous 30 millimètres.

Par saponification au moyen de la potasse alcoolique et acidification ultérieure, on obtient l'acide correspondant liquide visqueux distillant à 160° sous 35 millimètres, soluble dans l'eau et se décomposant quand on le distille en quantité notable (100 gr.) en acide triméthylacrylique et eau.



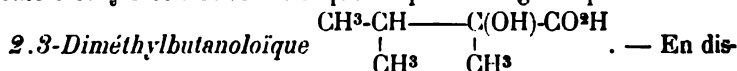
(PERKIN et J. F. THORPE). — En dissolvant l'acide précédent dans une solution aqueuse d'acide bromhydrique saturée à -10° , les auteurs ont obtenu un corps identique au produit d'addition de l'acide bromhydrique au diméthylbuténoïque.

L'éthérification de cet acide a été réalisée par l'action de son chlorure d'acide sur l'alcool absolu, les autres procédés donnant de mauvais résultats. L'éther obtenu est une huile brunâtre qui ne distille pas sans décomposition.



également obtenu par l'action de l'acide iodhydrique à froid sur le 2.3-diméthyl-3-butanoloïque et a été trouvé identique au produit déjà décrit,

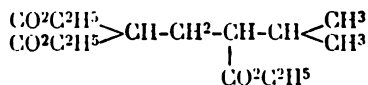
Le *2.3-diméthylbuténoïque* a été également préparé par Perkin et J. F. Thorpe en faisant réagir la potasse alcoolique ou le dérivé sodé du propanedioate d'éthyle sur le 2.3-diméthyl-3-bromobutanoate d'éthyle et trouvé identique au produit signalé plus haut.



illant le produit brut de l'hydrolyse du 2.3-diméthyl-2-bromobutanoate d'éthyle, on obtient comme il a été dit plus haut un mélange des acides isopropyl- et triméthylacrylique; à une température plus élevée, passe un corps qu'on purifie par cristallisation dans la ligroïne (bouillant à $60-80^\circ$) et qui constitue le 2.3-diméthylbutanoloïque qui fond à $75-77^\circ$.

Son *sel d'argent* s'obtient en précipitant par le nitrate d'argent la solution neutre du sel ammoniacal; il cristallise bien dans l'eau bouillante.

5-Méthylhexanoate d'éthyle-2.4-diméthylate d'éthyle



— Cet éther a été préparé par la condensation de l'acide isopropylacrylique et du malonate d'éthyle sodé.

L'auteur a employé en réalité le mélange d'acide isopropylacrylique et triméthylacrylique, mais il démontre que le premier seul est susceptible de se condenser avec le malonate d'éthyle.

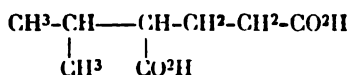
Il est isomérique avec le produit de condensation de l'isopro-

pylmalonate et du β -iodopropionate d'éthyle qui bout à la même température et donne par hydrolyse et perte d'anhydride carbonique le même acide isopropylglutarique.

Le 5-Méthylhexanoïque-2,4-diméthylloïque est obtenu en saponifiant l'éther précédent par la potasse dissoute dans l'alcool méthylique, acidifiant et extrayant à l'éther. Il fond à 165° en se décomposant.

Son sel d'argent est amorphe et blanc.

5-Méthylhexanoïque-4-méthylloïque (isopropylglutarique)



— On obtient ce composé en maintenant à 200° l'acide précédent, jusqu'à ce que l'anhydride carbonique cesse de se dégager. Le résidu est dissous dans l'eau et la solution saturée de gaz chlorhydrique. L'acide cristallise. Il fond à 94-95°, est soluble dans l'alcool et l'éther, mais peu dans le benzène.

Le nitrate d'argent précipite la solution faiblement alcaline de son sel ammoniacal en blanc ; le sulfate de cuivre donne un précipité vert gélatineux et l'acétate de plomb, à chaud, un précipité blanc.

L'éther éthylique de cet acide bout à 158-160° sous 45 millimètres.

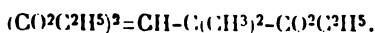
L'anhydride $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CO} \\ | \\ \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{---CO} \end{array} \rangle \text{O}$ fond à 53° et cristallise dans la ligroïne bouillante.

Le dérivé phénylamidé se ramollit à 150° et fond à 158-159°.

L'oxydation par le mélange chromique de l'acide isopropylglutarique n'a permis d'isoler que de l'acide succinique et de l'acide acétique.

L'auteur a obtenu le même 5-méthylhexanoïque-2,4-diméthylloïque dont il vient d'être question, en condensant l' α -bromotriméthylpropionate d'éthyle avec le dérivé sodé du malonate d'éthyle en solution alcoolique.

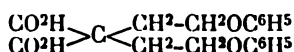
Action du phenoxybromoéthane sur le dérivé sodé du 3,3-diméthylpentanedioate d'éthyle méthyloute d'éthyle



— Cette réaction se produit vers 50°. On précipite par l'eau, on épuise à l'éther ; celui-ci laisse à l'évaporation un résidu huileux qui, saponifié par la potasse alcoolique et additionné d'eau, laisse

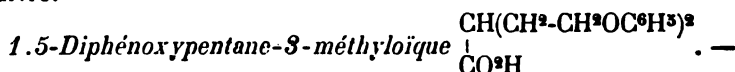
précipiter du *phénoxyéthoxyéthane* $C^6H^5O-CH^2-CH^2-OC^2H^5$, composé distillant à 227-229° et résultant de l'action du phénoxybromoéthane sur l'éthylate de sodium.

La liqueur acidulée fournit, au contraire, un acide solide, le *1.5-diphénoxypentane-3.3-diméthylorique*



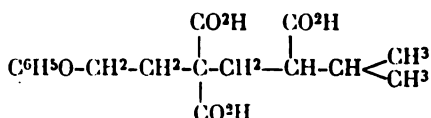
fondant à 150-152° en se décomposant, et qui fut trouvé identique à l'acide obtenu en faisant réagir le phénoxybromoéthane sur le malonate d'éthyle sodé.

Le sel d'ammonium de cet acide en solution faiblement alcaline précipite en blanc par le nitrate d'argent, les chlorures de baryum et de calcium et l'acétate de plomb, en bleu par le sulfate de cuivre.



Cet acide a été obtenu en chauffant le précédent à 180° jusqu'à ce que le dégagement d'anhydride carbonique eût cessé. Recristallisé dans l'alcool, il fond à 87-88°.

2-Méthyl-7-phénoxyheptane-3.5-triméthylorique



— Cet acide a été préparé en saponifiant le produit de l'action du phénoxybromoéthane $C^6H^5O-CH^2-CH^2Br$ sur le dérivé sodé du 4-méthylhexanoate d'éthyle 2.4-diméthylate d'éthyle.

Il fond à 179-180° en perdant de l'anhydride carbonique et en donnant le *5-phénoxy-2-méthylheptane-3.5-diméthylorique* (phénoxyéthylisopropylglutarique) $\begin{array}{c} CO^2H-CH-CH^2-CH-CO^2H \\ | \\ CH^2-CH^2-OC^6H^5 \end{array}$ qui cristallise dans le pétrole léger (bouillant de 100-120°) en cristaux fusibles à 90-93°.

A. VALEUR.

Action de certains oxydes acides sur les sels des acides-alcools (3° partie); George G. HENDERSON et John M. BARR (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1451). — L'action des oxydes acides sur les acides-alcools a déjà été étudiée (*Bull. Soc. ch.*, 1895, t. 14, p. 716, et 1896, t. 16, p. 679); les auteurs continuent cette étude.

Ils ont obtenu, en chauffant longtemps l'oxyde antimonieux avec le malate acide d'ammonium, l'*antimoniomalate d'ammonium* ; ce sel est soluble dans l'eau et dans l'alcool dilué, il se décompose à 115° en perdant de l'ammoniaque. Il est décomposé en solution aqueuse, par ébullition ou par addition d'un acide minéral ou d'un alcali. Il répond à la formule



L'*antimoniomucate d'ammonium* fut préparé en faisant bouillir l'oxyde antimonieux pendant plusieurs jours avec une solution de mucate acide d'ammonium. Après concentration, la solution laisse déposer une poudre qu'on fait cristalliser dans l'eau chaude et qui répond à la formule d'un sel double



Quand on soumet ce sel à plusieurs cristallisations successives, sa composition change et on obtient finalement un composé répondant à la formule



En opérant avec le mucate acide de sodium, on obtient directement, après deux cristallisations, un sel simple, l'*antimoniomucate de sodium* $\text{SbONaC}^6\text{H}^8\text{O}^8, 3\text{H}^2\text{O}$. Ce sel se présente sous la forme d'une poudre cristalline un peu plus soluble que les sels de potassium et d'ammonium correspondants.

Les auteurs ont également fait réagir les trioxydes de molybdène et de tungstène sur les tartrates acides.

On fait bouillir une solution aqueuse de tartrate acide de sodium (2 mol.) et on ajoute peu à peu, jusqu'à dissolution du trioxyde de molybdène (1 mol.). On filtre, on concentre au bain-marie, on laisse refroidir et on précipite par l'alcool ; les cristaux sont de nouveau dissous dans l'eau et reprécipités par l'alcool.

Le *molybditartrate de sodium* ainsi obtenu répond à la formule $\text{MoO}_3, \text{NaC}^4\text{H}^4\text{O}^6)^2, 3\text{H}^2\text{O}$; il est soluble dans l'eau froide, mais peu soluble dans l'alcool dilué. Il est décomposé par l'action de la lumière, de la chaleur, des alcalis et des acides minéraux.

Le *tungstitartrate de sodium* $\text{WO}_3, \text{NaC}^4\text{H}^4\text{O}^6)^2 + 5\text{H}^2\text{O}$ se prépare de la même façon, en employant toutefois un excès de tartrate acide de sodium. Ce sel cristallise en plaques blanches, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool dilué. Il se décompose à 100° ou par addition des alcalis ou des acides minéraux à sa solution aqueuse.

Le tungstotartrate de potassium $\text{WO}_2(\text{KC}^4\text{H}^4\text{O}^6)^2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ a les mêmes propriétés.

Le sel de baryum $\text{WO}_2(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6)^2\text{Ba}$ est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, obtenue en précipitant la solution de tungstotartrate de sodium par l'acétate de baryum.

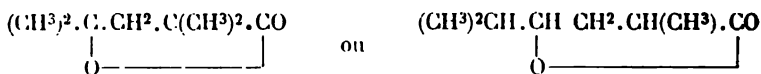
A. VALEUR.

Sur l'acide lyxonique; Émile FISCHER et Otto BROMBERG (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2068). — Les auteurs reconnaissent que le phénylhydrazide lyxonique cristallise bien avec deux molécules d'eau, ainsi que l'avait montré M. G. Bertrand, qui, en même temps qu'eux, avait obtenu l'acide lyxonique par isomérisation de l'acide xylonique.

E. BLAISE

Au sujet d'un mémoire de Réformatsky; A. I. GORBOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 322). — Au sujet du mémoire de Réformatsky sur l'action du zinc et du bromisobutyrate d'éthyle sur l'aldéhyde isobutyrique, l'auteur rappelle qu'il a, en 1887, en collaboration avec A. Kessler, étudié la réaction de l'iodoforme, de l'iodure de méthylène et de l'iode sur l'isobutylate de sodium (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 19, p. 428). Parmi les produits formés dans ces réactions, il a trouvé une lactone $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^3$, caractérisée par les propriétés suivantes :

Liquide incolore, bouillant à 132-134°, sous la pression de 36 millimètres, doué d'une faible odeur caractéristique, légèrement aromatique ; ce liquide ne se solidifie pas dans le mélange de glace et de sel ; il est neutre au tournesol ; il se dissout par la chaleur dans les solutions des carbonates alcalins ; il se dissout aussi dans l'eau de baryte et donne un sel de baryum amorphe, vitreux, de composition $\text{Ba}(\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^3)^2$. La formule et le caractère lactonique de ce corps ne laissent aucun doute ; sa structure est



Il paraît résulter de la formation passagère d'aldéhyde isobutyrique dans le cours de la réaction. Dans le mémoire cité, Réformatsky décrit une lactone de propriétés différentes (substance cristallisée, neutre, fusible à 53°, 5-54°, 5), à laquelle, d'après deux analyses peu satisfaisantes, il attribue la formule $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^3$; il établit la structure de ce corps par des considérations théoriques identiques à celles que Gorbof et Kessler avaient exprimées en 1887, et l'impossibilité de faire cristalliser la lactone de Gorbof éveille

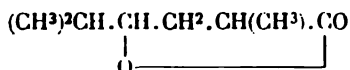
quelques doutes. L'auteur est persuadé que le composé lactonique de Réformatsky n'est pas identique à celui qu'il avait obtenu, mais il ne formulera son jugement que lorsqu'il aura terminé la vérification expérimentale des résultats de Réformatsky.

A. CORVSY.

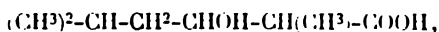
Réponse de RÉFORMATSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 419). — L'auteur a cité les résultats de Gorbof et Kessler, et il est inexact qu'il ait simplement reproduit leur explication; celle-ci, formulée dans le mémoire de 1887, consiste à admettre que 2 molécules d'aldéhyde isobutyrique se combinent et que cette polymérisation est suivie de la perte de 1 molécule d'eau, tandis que Réformatsky considère la lactone comme résultant de la transformation d'un oxyacide β .

D'ailleurs, il est convaincu que la vérification expérimentale de ses résultats confirmera ses données sur l'octolactone, d'autant plus qu'il a déjà observé la formation de lactones- γ aux dépens d'oxyacides- β sur six acides de la même série.

Il espère obtenir bientôt une octolactone isomère de celle qu'il a décrite et qui aurait la seconde formule, considérée comme possible par Gorbol et Kessler



Elle doit se former comme produit de décomposition de l'acide α -méthyl- β -isobutyléthylénolaétique



qu'on obtiendra vraisemblablement par l'action du zinc et de l' α -bromopropionate d'éthyle sur l'aldéhyde isovalérique.

A. CORVISEY.

Note sur l'acide γ -acétobutyrique ; BENTLEY et W. H. PERKIN. *Chem. Soc.*, t. 69, p. 1510). — Dans le cours d'un travail sur l'acide sulfocamphylique, les auteurs furent amenés à étudier l'acide γ -acétobutyrique déjà obtenu par Wolff (*Annalen*, 1883, t. 216, p. 129) en hydrolysant l'acétylglutarate d'éthyle, et par Lipp (*Berr.*, 1885, t. 18, p. 3251) en oxydant l'alcool acétobutylique.

Les auteurs ont préparé cet acide par la méthode de Wolff. Ils obtinrent ainsi l'acétylglutarate d'éthyle pur, bouillant à 195-197°,

sous 50 millimètres, et à 271-272° sous la pression ordinaire, en se décomposant partiellement.

Cet éther fut chauffé au réfrigérant à reflux avec de l'acide chlorhydrique et le produit encore chaud saturé de sulfate d'ammonium et épuisé à l'éther. Celui-ci laisse à l'évaporation un liquide qui distille à 195-200° sous 65 millimètres et constitue l'hexanone-5-oïque (acide acétobutyrique). Le rendement est de 85 0/0 du rendement théorique. Ce corps donne avec l'eau un hydrate fusible à 35-36°.

Cet acide donne à l'oxydation par l'acide nitrique de l'acide succinique.

L'oxime de l'acide γ -acétobutyrique $\text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}^{\text{NH}}$
 $\parallel$
 AzOH

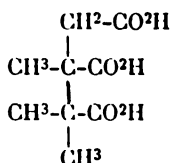
fond à 104-105°; elle est soluble dans l'alcool, l'eau et le benzène chaud, peu soluble dans l'éther et la ligroïne.

La semicarbazone $\text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}^{\text{NH}}$
 $\parallel$
 Az-AzH-COAzH_2 fond à 168° et se

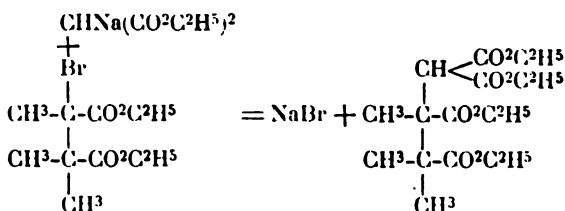
décompose à 173-174°. Elle est facilement soluble dans l'eau chaude et cristallise par refroidissement.

A. VALEUR.

Tentatives en vue de la synthèse de l'acide camphoronique et de ses dérivés ; G. KOMPPA (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1619). — L'auteur, se proposant de vérifier la formule que Bredt a donnée à l'acide camphoronique et qui est généralement adoptée



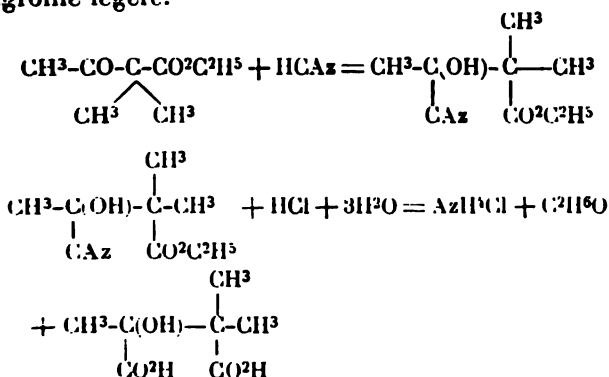
a tenté de réaliser la synthèse en traitant le triméthylsuccinate d'éthyle bromé par le sodomalonate d'éthyle



L'acide correspondant perdrait aisément de l'acide carbonique pour fournir l'acide cherché.

L'auteur a eu des difficultés pour se procurer l'acide bromotriméthylsuccinique et par suite son éther, par bromuration directe de l'acide triméthylsuccinique ; aussi, il a cherché à l'obtenir indirectement à l'aide de l'acide oxytriméthylsuccinique dont il a réussi à faire la synthèse avec des rendements satisfaisants.

Dans une bouteille de verre épais, on introduit 18 grammes d'éther diméthylacétylacétique dissous dans environ 40 grammes d'éther ; cette solution est additionnée de 9^{gr},2 de cyanure de potassium pulvérisé pur et, dans le mélange refroidi avec de la glace, on introduit par petites portions, 11^{cm},4 d'acide chlorhydrique fumant. La bouteille solidement bouchée est abandonnée à elle-même pendant une semaine. La solution étherée est ensuite séparée et traitée une seconde fois de la même manière, puis additionnée de deux fois son volume d'acide chlorhydrique concentré et chauffée lentement et avec précaution jusqu'à la température du bain-marie. La solution évaporée à sec est ensuite soumise à l'extraction à l'éther à l'aide d'un appareil Soxhlet. Le résidu de l'éther est ensuite recristallisé dans l'eau, puis dans l'éther acétique ou la ligroïne légère.



L'acide oxytriméthylsuccinique forme des cristaux limpides rhombiques fondant à 158-159° quand ils sont chauffés rapidement à 155-156° quand la température s'élève d'un degré toutes les 10 secondes.

Tiemann, qui a obtenu ce produit par oxydation de l'acide pinonique, a obtenu le point de fusion à 141°, après recristallisation dans le benzène, et Kachler celui de 145° après recristallisation dans l'eau. De plus, Kachler indique que la solution du sel de baryum de cet acide fournit, avec l'acétate de cuivre, un précipité ; ce que l'auteur n'a pas vérifié pour l'acide de synthèse.

Ces différences ne permettent pas à l'auteur d'affirmer l'identité de son acide avec ceux de Tiemann et de Kachler (1).

L'acide oxytriméthylsuccinique est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétate d'éthyle chaud, moins soluble dans ce dissolvant froid et dans l'éther, peu soluble dans le benzène chaud, insoluble dans la ligroïne.

Le *sel ammoniacal*, très soluble dans l'eau, forme des aiguilles groupées concentriquement, il fournit en solution aqueuse avec le nitrate d'argent, un précipité blanc amorphe, également insoluble à chaud.

Avec l'acétate de cuivre, rien ; avec le sulfate de cuivre, au contraire, au bout de quelque temps, un précipité cristallin, bleu-vert ;

Avec le chlorure ferrique, une masse résineuse ;

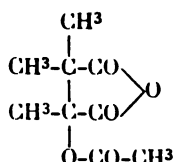
Avec le chlorure de calcium, rien ;

Avec le nitrate de plombrien à froid, mais un précipité cristallin à chaud.

Le *sel de calcium* de composition $C_7H_{10}O_5Ca + \frac{1}{2}H_2O$ se produit sous forme de précipité blanc, quand on traite l'acide en solution aqueuse par le chlorure de calcium en excès. Ce sel est insoluble, mais il se dissout peu à peu et se transforme en un sel très soluble qu'on n'a pu faire cristalliser.

Le chlorure d'acétyle transforme à la fois l'acide oxytriméthylsuccinique en anhydride et en *acétate*.

L'*anhydride acétyle*



recristallisé dans la ligroïne est en aiguilles fondant à 68°.

Quand on traite par la ligroïne le produit brut de l'action du chlorure d'acétyle sur l'acide impur, on en extrait un corps cris-

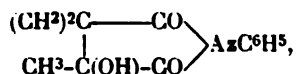
(1) L'acide oxytriméthylsuccinique présente un atome de carbone asymétrique ; celui qui provient de l'oxydation de produits naturels actifs, doit donc posséder l'activité optique ; il n'y a donc pas à s'étonner qu'il soit différent de l'acide de synthèse forcément racémique.

Le point de fusion plus élevé de ce dernier acide s'accorde avec cette explication ; M. Tiemann a en effet récemment fait voir que l'acide β -méthyladipique racémique possédait un point de fusion plus élevé et des solubilités plus faibles que les deux acides actifs isomères.

L. BOUVEAULT.

tallisé en fines aiguilles et fondant à 142°, dont la formule n'est pas encore établie avec certitude.

L'acide lui-même, chauffé avec l'aniline, fournit une *phényl-imide*.

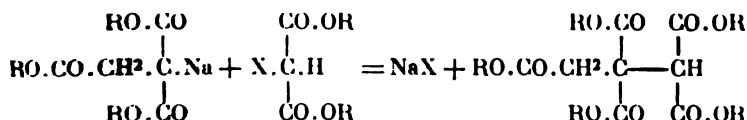


qui fond à 145°.

Le γ -crésylamide fond à 185°; le chlorure d'acétyle le transforme en un acétate fondant à 131°.

L'éthérification de l'acide oxytriméthylsuccinique par l'alcool et l'acide chlorhydrique ne donne pas de bons résultats; il faut se servir du sel d'argent et de l'iodeure d'éthyle. L. BOUVEAULT.

Études sur les réactions d'enchaînement (XII). Examen quantitatif des synthèses des éthers penta, hexa et heptabasiqes; C. A. BISCHOFF (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1741). — On peut obtenir, par enchaînement normal, l'éther d'un acide pentabasiqes, selon l'équation :



D'après l'hypothèse dynamique, la formation de ces produits d'enchaînement sera facile dans le cas où R et X représenteront respectivement CH³ et Br, et la proportion des produits secondaires sera moindre que dans les combinaisons d'éther éthylique.

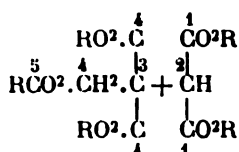
Ceci est vérifié par les deux préparations suivantes :

I. *Éther triméthylque de l'acide éthényltricarboniquesodé et éther méthylque de l'acide bromomalonique*. — On fait réagir : 57,1 de sodium, 50 grammes d'alcool méthylque, 52 grammes d'éther éthénylique et 54 grammes d'éther bromhydrique, et l'on isole un corps de formule C¹³H¹⁸O¹⁰. Ce corps représente le produit normal d'enchaînement, soit l'éther méthylque de l'acide propargylpentacarbonique. Par saponification, il engendre l'acide tricarballique. Le rendement est presque total.

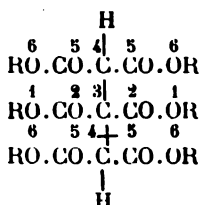
II. *Éther triéthylque de l'acide éthényltricarboniquesodé et éther diéthylque de l'acide chloromalonique*. — 118,5 de sodium, 115 grammes d'alcool éthylique, 123 grammes d'éther éthénylique et 100 grammes d'éther chloromalonique, donnent 30 grammes du corps attendu, au lieu de 194 grammes.

III. *Éther triéthylique de l'acide éthylnétricarboniquesodé et éther diéthylique de l'acide bromomalonique.* — 9^{gr},3 de sodium, 88 grammes d'alcool, 98 grammes d'éther éthylique, 98 grammes d'éther bromhydrique réagissent immédiatement à l'ébullition, et le rendement en produit normal atteint 44 0/0 du chiffre théorique.

En fait, pour les trois combinaisons décrites, l'enchainement du produit normal est représenté par le schéma ci-dessous :



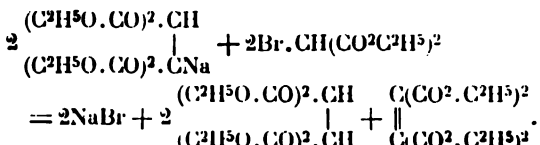
L'auteur a fixé précédemment (*Bull. Soc. chim.*, 1896, t. 16, p. 1520) le type des éthers hexabasiques :



Ici, l'enchainement normal ne pouvait se faire par combinaison de l'éther éthylique de l'acide acétylénététracarboniquesodé et de l'éther diéthylique de l'acide chloromalonique. Aussi a-t-on choisi les deux composés qui suivent :

IV. *Éther tétraméthyllique de l'acide acétylénététracarboniquesodé et éther diméthyllique de l'acide malonique.* — Le rendement est de 185 grammes (chiffre théorique : 196^{gr},5) d'éther cristallisé, identique à l'éther hexabasique attendu (*Bull. Soc. chim.* 1896, t. 16, p. 1523).

V. *Éther tétraéthyllique de l'acide acétylénététracarboniquesodé et éther diéthylique de l'acide bromomalonique.* — L'éther hexabasique se produit en quantité insignifiante et la plus grande partie des matières soumises à la réaction obéit à l'équation suivante :



Le « facteur spatial » est donc décisif : si les positions 1-6 sont occupées par le groupe méthyle, l'enchaînement est normal, tandis qu'il se forme presque uniquement des produits accessoires dans le cas du groupe éthyle.

Les mêmes collisions, qui, d'après l'auteur, entravent la formation de l'éther hexabasique se rencontrent encore dans la production des éthers supérieurs. En fait, l'auteur n'a pas obtenu d'éther heptabasique.

Les recherches précédentes montrent qu'on a atteint la limite à laquelle les phénomènes d'enchaînement peuvent être éclaircis quantitativement par les combinaisons de l'éther malonique. Dans un prochain mémoire, l'auteur montrera que les enchaînements provoqués par le diéthylsulfométhane $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > C < \begin{matrix} SO^2C^2H^5 \\ SO^2C^2H^5 \end{matrix}$, analogue

à l'éther malonique $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}$ peuvent aussi s'effectuer d'une manière anormale.

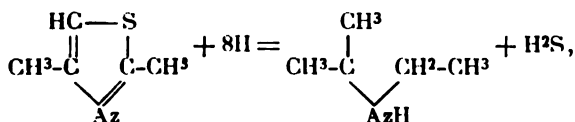
H. COPAUX.

Sur quelques amines secondaires mixtes, aliphatiques ; R. STERMER et V. FREIHERR von LEPEL (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2410)

— Deux méthodes seulement peuvent être employées à la préparation des amines secondaires mixtes. La première (Baeyer et Caro) consiste à traiter les nitrosodialcoylanilines par les alcalis, et la seconde, à réduire les produits de condensation que fournissent les aldéhydes avec les amines primaires (O. Fischer). La première méthode a donné de bons résultats aux auteurs dans la préparation de la méthylpropylamine, mais elle n'est peut-être pas susceptible de généralisation, le nombre des anilines dialcoylés qu'on peut obtenir avec de bons rendements étant restreint.

La méthode d'O. Fischer convient à la préparation des amines aliphatiques proprement dites comme à celle des amines aliphatiques aromatiques.

Les auteurs rappellent en outre que la réduction du diméthylthiazol fournit de l'éthylisopropylamine (A. Schuftan)



réaction qui serait peut être susceptible d'extension, et que la réduction des nitramines secondaires donne des amines secondaires à côté d'hydrazines (Franchimont).

Des nouvelles amines obtenues, les auteurs pensaient pouvoir passer aux hydrazines secondaires mixtes, mais ils ont reconnu que la méthode d'E. Fischer pour la séparation des amines et des hydrazines (transformation en urées au moyen du cyanate de potassium) n'était pas applicable.

Méthylpropylamine $\text{CH}^3\text{-AzH-C}^3\text{H}^7$. — Obtenue par la méthode de Baeyer et Caro. La nitrosométhylpropylaniline est dédoublée par la lessive de soude à 80/0 en quinone-monoxime et méthylpropylamine. La réaction se fait à l'ébullition et l'amine entraînée est reçue dans de l'acide chlorhydrique. On évapore à sec, on redistille en liqueur alcaline pour détruire un peu de base nitrosée non dédoublée et on recueille à nouveau dans l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate, dissous dans l'eau, est décomposé par un alcali et la base séparée par épuisement à l'éther. La liqueur éthérée, séchée, est saturée d'acide chlorhydrique et le chlorhydrate est finalement distillé sur de la soude caustique.

Liquide incolore à odeur ammoniacale. $D = 0,7204$ à 17° . Cette base bout à $52-64^\circ$, est très hygroscopique et volatile et brûle avec une flamme éclairante.

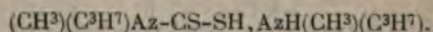
Le chlorhydrate cristallise en touffes blanches; il est déliquescent. Le chloroplatinate cristallise en aiguilles, est facilement soluble dans l'eau et fond à 200° en se décomposant. Le chloraurate cristallise en aiguilles.

Méthylpropylurée $\text{-AzH}^2\text{-CO-Az(CH}^3\text{)-C}^3\text{H}^7$. — Obtenue par action du cyanate de potassium sur le chlorhydrate de la base.

Elle est facilement soluble dans l'eau, l'alcool, le benzène chaud et le chloroforme, peu soluble dans l'éther et la ligroïne. Elle fond à 95° .

Méthylpropylphénylurée $\text{C}^6\text{H}^5\text{-AzH-CO-Az(CH}^3\text{)-C}^3\text{H}^7$. — Obtenue par action du cyanate de phényle sur la base. Très soluble dans l'éther et l'alcool, insoluble dans l'eau. Cette urée fond à 89° et cristallise en aiguilles. La thio-urée correspondante n'a pu être obtenue cristallisée.

Méthylpropyldithiocarbamate de méthylpropylamine



— Produit huileux obtenu par action du sulfure de carbone sur l'amine.

Nitrosométhylpropylamine $(\text{CH}^3)(\text{C}^3\text{H}^7)\text{Az-AzO}$. — Liquide jaune à odeur camphrée, bouillant à $175-176^\circ$. Cette nitrosamine donne la réaction de Liebermann.

Méthylisobutylamine $\text{CH}_3\text{-AzH-C}^4\text{H}^9$. — En condensant molécule à molécule l'aldéhyde isobutylique et la méthylamine, on obtient à basse température, la base $\text{C}^3\text{H}_7\text{-CH=Az-CH}_3$, qui bout à $55\text{-}70^\circ$; mais, si l'opération a été effectuée au bain-marie, on obtient en même temps un produit basique bouillant vers 200° . Ces deux corps, réduits par le sodium et l'alcool fournissent la méthylisobutylamine.

Liquide incolore, mobile, à odeur de saumure. $D = 0,7222$ à 18° . Bout à $76\text{-}78^\circ$. Le chlorhydrate cristallise en feuillets fusibles à $177\text{-}179^\circ$; il est beaucoup moins hygroscopique que celui de la méthylpropylamine.

Le chloroplatinate cristallise en prismes rouges fusibles à 192° , il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool chaud, et insoluble dans l'éther.

Méthylisobutylurée $\text{AzH}^3\text{-CO-Az(CH}_3\text{)(C}^4\text{H}^9\text{)}$. — Cristallise en houppes nacrées, fusibles à $145\text{-}146^\circ$. Soluble dans l'eau, l'alcool et le benzène chaud, peu soluble dans l'éther et la ligroïne.

Des urées dérivées des amines secondaires, c'est la seule qui se distingue par ses solubilités des urées hydraziniques correspondantes.

La **méthylisobutylphénylurée** $\text{AzH(C}^6\text{H}_5\text{)-CO-Az(CH}_3\text{)(C}^4\text{H}^9\text{)}$ fond à $124\text{-}125^\circ$ et la thio-urée correspondante, obtenue au moyen du phénylsénévol fond à 92° . Le méthylisobutyldithiocarbamate de méthylisobutylamine $\text{Az(CH}_3\text{)(C}^4\text{H}^9\text{)-CS-SH}$, $\text{AzH(CH}_3\text{)(C}^4\text{H}^9\text{)}$ cristallise en aiguilles fusibles à 52° .

Nitrosométhylisobutylamine $(\text{CH}_3\text{)(C}^4\text{H}^9\text{)Az-AzO}$. — Liquide jaune, bouillant à $186\text{-}188^\circ$ sans décomposition. Son dérivé benzoylé, obtenu par la méthode de Schotten, est un liquide huileux, bouillant à $290\text{-}292^\circ$.

Méthylisoamylamine $\text{CH}_3\text{-AzH-C}^5\text{H}^{11}$. — Cette amine est obtenue par réduction du produit de condensation de l'isovaléraldéhyde avec la méthylamine.

Liquide incolore, bouillant à 108° . $D = 0,7390$ à 22° . Son chlorhydrate n'est pas hygroscopique et fond à 177° .

Le chloroplatinate fond à 196° .

Méthylisoamylurée $(\text{CH}_3\text{)(C}^5\text{H}^{11}\text{)Az-CO-AzH}^3$. — Cristallise en houppes fusibles à 122° .

La phénylurée correspondante $(\text{CH}_3\text{)(C}^5\text{H}^{11}\text{)Az-CO-AzH-C}^6\text{H}_5$ cristallise en aiguilles fusibles à 100° .

La phénylthio-urée $\text{AzH(C}^6\text{H}_5\text{)-CS-Az(CH}_3\text{)(C}^5\text{H}^{11}\text{)}$ fond à 43° .

Le méthylisoamyldithiocarbamate de méthylisoamylamine est huileux.

Méthylisoamylnitrosamine $(CH^3)(C^3H^{11})Az-AzO$. — Huile jaune bouillant à 266° , donnant un dérivé benzoylé qui bout à $296-298^\circ$.

Méthylisobutylhydrazine-urée $AzH^2-CO-AzH-Az(CH^3)(C^4H^9)$. — Ce corps a été obtenu en réduisant la nitrosoisobutylméthylamine par le zinc et l'acide acétique, et traitant le produit de la réaction par le cyanate de potasse.

Aiguilles plus solubles dans la ligroïne et moins solubles dans l'eau que la méthylisobutylurée, ce qui permet de séparer ces deux corps qui se forment simultanément dans la réduction. L'urée hydrazinique fond à 99° .

E. BLAISE.

Dérivés maléiques de quelques amines grasses ; A. PIUTTI et E. GIUSTINIANI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, I, p. 431). — Dans un travail sur l'action de l'iodure de méthyle sur la diméthylasparagine, Koerner et Menozzi décrivent un acide $C^8H^7AzO^3$, fusible à 208° , et auquel ils assignent la constitution de l'acide méthylfumaramique. Ces savants en concluent que l'acide décrit par Piutti sous ce nom d'acide fumaramique, et fusible à 149° , doit être une substance entièrement différente ou un produit impur.

Les auteurs ont repris l'étude des produits qui s'obtiennent par la distillation des malates acides d'éthyl- et de méthylamine. Les produits qui distillent à la pression ordinaire et à 200° sont les suivants :

Le malate acide d'éthylamine donne une substance fusible à $45^\circ,5$, correspondant à la formule $C^6H^7AzO^2$ et qui est l'éthylfumaramine, et qui donne, par dissolution dans les alcalis dilués et saturation ultérieure par un acide, l'acide $C^6H^9AzO^3$, fusible à 126° .

Le malate acide de méthylamine donne une substance fusible à $90-92^\circ$, correspondant à la méthylfumaramine, la potasse et les acides dilués donnent le même acide $C^6H^7AzO^3$ et qui a la même composition que celui de Koerner et Menozzi.

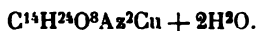
Les auteurs se sont attachés à établir la constitution de leur acide et des autres produits obtenus dans la distillation des malates acides ; dans ce but, ils ont tenté la préparation d'un acide synthétique par l'action de la méthylamine sur le fumarate acide d'éthyle et par l'action de l'anhydride maléique sur la méthylamine.

Action de la méthylamine sur le fumarate d'éthyle. — Le fumarate monoéthylque a été préparé par la méthode de Laubenheimer par l'action de l'acide fumarique sur l'alcool absolu en tube scellé à la température de 120° . Le produit principal de la réaction est l'éther diéthylque, liquide bouillant à 218° , ne donnant pas par saponification partielle l'éther monoéthylque. De même, la saponi-

par une solution alcoolique d'éthylate de sodium amène froid une destruction complète. On arrive à un meilleur état en maintenant la température voisine de 110° et en laissant pendant quelques heures.

Le fumarate monoéthylque cristallisé de l'alcool est dissous dans le dissolvant, puis saturé à froid par un courant de méthylamine ; on chauffe ensuite le liquide obtenu, en tube scellé, pendant trois heures.

En faisant varier les conditions de température, on n'arrive pas à l'acide méthylfumaramique, mais on obtient comme principal produit une substance bien cristallisée qui présente la structure du méthylaspartate monoéthylque. L'auteur en a isolé le sel cuivrique qui correspond à la formule suivante :



On donne l'acide méthylaspartique en le chauffant en tube scellé avec la quantité d'acide chlorhydrique calculée, on sature avec de l'ammoniaque et on laisse évaporer dans un courant d'air gazeux sulfuré. L'acide méthylaspartique obtenu par ce procédé fond à 133-134° et est identique à celui de Koerner et Meibum obtenu par l'action de la méthylamine sur les éthers neutres des fumarique et maléique.

Obtention de l'anhydride maléique sur la méthylamine. — L'anhydride maléique a été préparé par distillation d'un mélange d'oxyde de phosphore et d'acide maléique, le produit brut a été purifié par des cristallisations répétées du benzène sec.

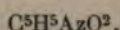
Les anhydrides maléique ont été dissoutes à froid dans le benzène sec distillé sur le sodium. On prépare, en solution titrée de méthylamine dans l'alcool absolu, on ajoute ensuite lentement des quantités moléculaires de ces deux substances. La réaction est assez vive, il y a dégagement de chaleur par le refroidissement, toute la masse fait prise ; on recueille des cristaux blancs et on les fait recristalliser de l'alcool. Alors ils se présentent sous forme de lamelles blanches brillantes fusibles à 149° ; ils se dissolvent dans l'eau, mieux dans l'alcool et difficilement dans l'éther ; ils sont très solubles dans l'acétique.

Cette substance possède les caractères d'un acide, elle additionne le brome en solution acétique, le nitrate d'argent produit un précipité blanc altéré par la lumière. Elle se dissout à froid dans les alcalis caustiques, mais en chauffant il y a dégagement de méthylamine ; si l'on chauffe au bain-marie jusqu'à élimination

complète de la méthylamine, il reste un résidu d'acide fumarique. Si, au contraire, on chauffe au bain-marie en présence de baryte, que l'on élimine la baryte par l'acide sulfurique, il reste un résidu d'acide maléique.

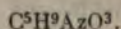
Si l'on chauffe l'acide fusible à 149°, il commence à distiller vers 160° une huile qui se prend par refroidissement en cristaux blancs. Cette substance, cristallisée de l'éther, est fusible à 90-92°, elle est identique à la méthylfumarimine. Elle fond dans l'eau bouillante et reste quelque temps en surfusion, elle est très soluble dans l'alcool, moins dans l'éther et très peu dans le benzène; elle se dissout à froid dans la potasse avec une couleur rose; si l'on vient à saturer cette solution avec un acide, il se précipite l'acide fusible à 149°.

L'imine correspond à la formule suivante :



Il résulte de ces expériences que l'acide $\text{C}^5\text{H}^5\text{AzO}^3$, fusible à 149°, décrit précédemment par l'un des auteurs sous le nom d'acide méthylfumarique, est l'acide méthylmaléinamique isomère de celui de Koerner et Menozzi.

Action de l'anhydride maléique sur l'éthylamine. — Si l'on fait agir à froid des quantités équimoléculaires d'éthylamine en solution benzénique et d'anhydride maléique en solution alcoolique, on obtient une substance bien cristallisée, blanche, qui, dissoute dans l'alcool bouillant, se sépare par refroidissement en petites lamelles fusibles à 126°. Ces cristaux correspondent à la formule suivante :



Leur solution dans l'acide acétique additionne facilement le brome même à froid, leur solution aqueuse donne avec le nitrate d'argent un précipité cristallin qui brunit à la lumière; ils se dissolvent sans altération dans les alcalis caustiques, ils sont reprécipités en ajoutant un acide. La potasse à chaud les décompose avec dégagement de méthylamine, la baryte agit de même. Un traitement à la potasse, suivi d'acidification à l'acide chlorhydrique, donne de l'acide fumarique, tandis que la baryte dans les mêmes conditions donne de l'acide maléique.

Ce composé est donc l'acide éthylmaléinamique; si on le chauffe au bain d'huile à 180-200°, il distille une substance huileuse qui cristallise par le refroidissement; cette substance, recristallisée du benzène bouillant, se présente en cristaux fusibles à 45°,5; ils

constituent l'éthylfumarimine tandis que l'on devrait s'attendre à la formation de l'éthylmaléineimine.

Action de l'anhydride maléique sur la benzylamine. — Si l'on chauffe dans les conditions décrites ci-dessus, la benzylamine donne aussi avec l'anhydride maléique un produit cristallin, que l'on purifie par cristallisation de l'alcool dilué. Il se présente sous forme de petits cristaux fusibles à 138°, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles à chaud, très solubles dans l'alcool et l'éther et presque insolubles dans le benzène.

Cette substance est l'acide benzylmaléinamique. Si on le chauffe au-dessus de son point de fusion, il commence à distiller vers 150° une substance huileuse qui se solidifie bientôt en une masse cristalline qui, après cristallisation de l'alcool, est fusible à 67°,5. Cette substance est la benzylmaléinimine. L'acide benzylmaléinamique additionne facilement le brome en solution acétique, le composé bromé se sépare de la solution acétique sous forme de prismes brillants fusibles à 80°. Dissous dans l'alcool saturé d'acide chlorhydrique sec, on obtient facilement l'éther éthylique qui, cristallisé dans l'éther, se présente sous forme de lamelles brillantes fusibles à 140-141°.

G. F. JAUBERT.

Sur quelques combinaisons de la choline et de la névrine;
 S. GOULEVITCH (*Bull. Soc. des naturalistes de Moscou*, dans *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 126). — Pour résoudre la question de la présence de la névrine ($C^6H^{13}AzO$) dans la matière cérébrale, l'auteur pense qu'il est avant tout nécessaire de connaître exactement les propriétés des diverses combinaisons, tant de cette base que de la choline ($C^6H^{15}AzO^2$). L'auteur a étudié les propriétés de ces deux bases et de leurs chlorhydrates; il a montré que c'est par erreur qu'on a admis que le chlorhydrate de choline n'est pas précipité par le tannin et que le chlorhydrate de névrine ne donne pas de précipité avec l'acide phosphotungstique. Il a, de plus, étudié les combinaisons suivantes : picrate de choline; picrate de névrine (point de fusion 263°-264°; à 23°, 100 p. H_2O dissolvent 1,09 p. de sel); chloroplatinate de choline (à 21°, 100 p. H_2O dissolvent 17,19 p. de sel); chloroplatinate de névrine (à 20°,5, 100 p. H_2O dissolvent 2,66 p.); chloraurate de choline (ne présente pas de point de fusion constant; à 23°,5, 100 p. H_2O dissolvent 1,49 p.); chloraurate de névrine (point de fusion 227-232°; à 21°,5, 100 p. H_2O dissolvent 0,297 p.); combinaison du chlorhydrate de choline avec $6HgCl_2$ (point de fusion 249-251°; à 21°,5, 100 p. H_2O dissolvent 1,77 p.); combinaison du chlorhydrate de névrine avec

6HgCl_2 (point de fusion $231-234^\circ,5$) et avec 1HgCl_2 (point de fusion $198^\circ,5-199^\circ,5$).

L'auteur a remarqué la propriété que possède à un assez haut degré le chloroplatinate de choline de changer sa forme cristalline, et il a montré que le moyen le plus commode pour séparer de leur mélange de petites quantités de choline et de névrine, c'est de transformer ces bases en chloroplatinates. Le chloroplatinate de choline et la combinaison du chlorhydrate de cette base avec HgCl_2 sont complètement insolubles dans l'alcool s'ils sont parfaitement purs, mais la présence d'autres matières peut les rendre solubles d'une façon sensible; ceci a une grande importance pratique dans l'étude par le procédé de Brieger, des extraits des animaux ou des végétaux.

L'expérience montre que les chlorhydrates de choline et de névrine n'éprouvent aucune modification lorsqu'on évapore leurs solutions avec de l'acide chlorhydrique, ni par ébullition avec de l'eau de baryte, ni par l'action de l'alcoolate de sodium; malgré l'opinion de Liebreich et de Gram, les chloroplatinates de choline et de névrine ne se transforment pas l'un en l'autre par recristallisation.

A. CORVISO

Fermentation ammoniacale de l'acide urique; F. et L. SESTINI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 92). Réponse au travail de M. E. Gérard (*C. R.*, t. 122, p. 1019).

G. F. JAUBERT.

Sur les leucomaines de la matière cérébrale; V. S. GOULEVITCH (*Bull. Soc. des naturalistes de Moscou*, dans *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, 2^e partie, p. 126). — L'auteur fait une critique rigoureuse du travail de Thudichum sur les leucomaines de la matière cérébrale, dans lequel il remarque de graves erreurs. Ensuite, il montre que, malgré l'affirmation de Brieger, la présence de la névrine dans le cerveau humain normal est au moins douteuse. Il a d'abord choisi pour ses études le cerveau de bœuf, dans le but de résoudre la question de la présence de la névrine dans cet organe. L'extrait aqueux de matière cérébrale, traité par le procédé de Brieger pour enlever les ptomaines, ne contient pas de névrine, mais on y trouve deux leucomaines.

Le chloraurate de l'une d'elles contient 48,33 0/0 d'or et 34,02 0/0 de chlore; son chlorhydrate se dissout dans l'alcool, il n'est pas déliquescant à l'air; le picrate est peu soluble dans l'eau froide; il fond à $197-199^\circ$.

Le chloroplatinate de la seconde leucomaïne cristallise en petits

octaèdres rouge orangé; il est difficilement soluble dans l'eau bouillante; il contient 37,82 0/0 de platine; le chlorhydrate est soluble dans l'alcool absolu et cristallise en longues aiguilles non déliquescentes à l'air; par ébullition de sa solution avec la potasse, on perçoit une odeur de sperme; le picrate se décompose par la chaleur sans fusion et sans explosion.

Une étude plus complète de ces leucomaines a été impossible à cause du peu de matière. La présence d'une troisième leucomaine dans l'extract aqueux de la cervelle de bœuf paraît probable, mais ce corps n'a pas été isolé; son chlorhydrate est insoluble dans l'alcool, mais ce n'est pas cependant de la neuridine. L'extract aqueux contient en outre de l'urée et de la choline; quant à cette dernière, on ne sait pas si on doit la ranger au nombre des leucomaines du cerveau ou bien si elle n'est qu'un produit de décomposition de substances plus complexes. Les deux premières leucomaines ne sont pas des produits de décomposition des substances complexes du cerveau, car la choline est la seule base retirée des produits de la saponification de l'extract alcoolique de cervelles préalablement épuisées par l'eau

A. CORVISY.

Sur le protagon de la matière cérébrale; V. S. GOULEVITCH (*Bull. Soc. des naturalistes de Moscou*, dans *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, 2^e partie, p. 127). — Le protagon fut extrait du cerveau de bœuf par le procédé de Liebreich. Après avoir étudié la façon dont ce corps se comporte avec les dissolvants, l'auteur a cherché à en déterminer le poids moléculaire par la méthode de Raoult; mais les solutions benzéniques à 0,6 0/0 de ce corps n'abaissent pas le point de congélation du benzène, et à basse température, on ne peut obtenir de solutions plus concentrées, car le protagon est très peu soluble dans le benzène froid. En tous cas, le poids moléculaire du protagon ne peut être moindre que 3000 (d'après la formule $C^{160}H^{308}Az^5HO^{35} = 2880$).

Par saponification du protagon, on a obtenu la choline (et non la névrine) et 55 0/0 d'un mélange de cérébrine et d'homocérébrine.

Comparant ses propres observations avec les observations antérieures, l'auteur arrive aux conclusions suivantes: 1^o le protagon n'est pas un mélange de lécéthine et de cérébrine, mais un individu chimique ou bien, ce qui est plus probable, un mélange de plusieurs composés voisins par leur structure et leurs propriétés (peut-être un mélange de quelques homologues et isologues); 2^o le protagon se décompose avec facilité; 3^o il est possible que la formule

moléculaire du protagon soit deux ou trois fois la formule donnée par l'expérience; en faveur de cette idée, on peut invoquer, outre la détermination du poids moléculaire, la séparation, observée par divers auteurs, d'un tiers de la quantité totale de phosphore, sous l'influence de divers dissolvants, et aussi l'indication donnée par Kossel de la formation de deux acides contenant du phosphore lorsqu'on saponifie par l'alcoolate de sodium la solution benzénique de protagon; 4° jusqu'ici on ne sait pas si le soufre entre dans la constitution du protagon ou bien si on ne l'y trouve que par suite de quelque mélange.

Confirmant les résultats et complétant les travaux de Stadthagen, l'auteur a montré par ses observations que, dans les conditions normales, l'organisme humain n'élimine par l'urine, ni la choline, ni les produits les plus directs de la transformation de cette substance (névrine, bétaine, muscarine), mais seulement un peu de triméthylamine.

A. CORVISY.

Action des acides sur les sels des combinaisons nitrées;
H. KONOWALOW (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2193). — Lorsqu'on traite par les acides, les sels des corps cycliques nitrés dans les chaînes latérales, on obtient, suivant l'acide employé, des corps différents, mais isomères. Les acides faibles régénèrent le dérivé nitré sous sa forme stable (*st*), tandis que les acides forts le séparent sous sa forme instable (*lb* labile).

Les isomères *lb* réagissent directement sur le perchlorure de fer, ce que les isomères *st* ne font qu'à l'état de sels.

Xylylnitrométhane. — Si, dans la solution glacée d'un sel alcalin de ce dérivé, on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique dilué et refroidi, il se forme d'abord une émulsion, puis il se sépare un corps cristallisé qu'on essore et qu'on lave. Ce corps répond à la formule du xylylnitrométhane et cristallise en aiguilles par évaporation de la solution benzénique dans le vide. Il constitue le *lb*-xylylnitrométhane, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'acétone, l'éther acétique, et peu soluble dans la ligroïne; par cristallisation dans l'alcool et l'acétone, il reprend la forme stable.

Le *lb*-xylylnitrométhane se transforme à la température ordinaire, surtout sous l'influence des rayons solaires, en une huile où l'on retrouve la forme stable et un corps à fonction aldéhydique, donnant une combinaison bisulfite cristallisée. Lorsqu'on traite la forme *lb* par la soude, il se précipite une poudre blanche constituée par la modification *st*.

Le point de fusion de la forme *lb*, pris en plongeant le tube capillaire dans un bain préalablement chauffé, est de 63°.

Lorsqu'on précipite par l'acide sulfurique les solutions alcalines de l'isomère *lb*, il n'y a pas de modification ; si la précipitation est effectuée par l'acide carbonique, on obtient, au contraire, l'isomère *st*.

Diphénylnitrométhane (C^6H^5)²CH-AzO². — En opérant de même que pour le dérivé précédent, on obtient ce dérivé sous la forme *lb*.

Ce corps est très instable, il devient liquide à la température ordinaire et se décompose également lorsqu'on porte à l'ébullition sa solution benzénique. Dans les produits de la décomposition, on trouve de la benzophénonoxime et l'isomère *st*.

Le point de fusion est situé vers 90°.

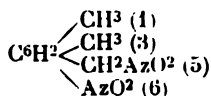
Phénylisopropylnitrométhane $C^6H^5-CH(AzO^2)-CH(CH^3)^2$. — La forme *lb* se comporte comme les formes correspondantes des dérivés précités. Elle fond à 54°.

Les formes instables du nitromononaphtène et du nitrodiisoamyle secondaires sont liquides. Le *lb* phényléthylnitrométhane est cristallisé.

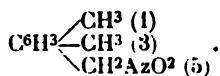
L'auteur a cherché à transformer directement, par action de l'acide acétique, les isomères *st* en dérivés *lb* ; il n'y a pas encore réussi.

Le dinitro et le trinitromésitylène (voir article suivant et *cl*, Bull., p. 97) ne semblent pas fournir d'isomère *lb*. E. BLAISE.

Sur la nitration des combinaisons nitrées ; M. I. KONOVALOF et A. TCHITCKINE (Bull. Soc. des naturalistes de Moscou, dans Journ. Soc. phys. chim. R., t. 28, 2^e partie, p. 127). — Les auteurs ont obtenu un dinitromésitylène



par l'action de l'acide azotique fumant sur le composé nitré.

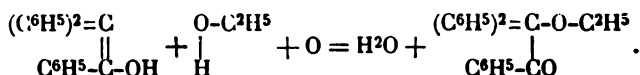


Ce corps dinitré cristallise dans le benzène en gros cristaux, qui paraissent être des octaèdres du système monoclinique ; il fond à 85°,5-86°.

Les recherches continuent.

A. CORVISY.

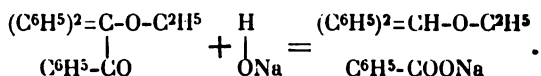
Oxydation par le chlorhydrate d'hydroxylamine ; H. BIETZ (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2080). — Lorsqu'on traite l'alcool triphénylvinyle par le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de l'alcool, il y a fixation d'alcool, sur la liaison éthylénique, puis oxydation avec formation de l'éther éthylique de la phénylbenzoïne



Cette réaction s'effectue seulement avec les sels d'hydroxylamine et non avec la base elle-même ; le chlorhydrate d'hydroxylamine est ainsi transformé en chlorhydrate d'ammoniaque.

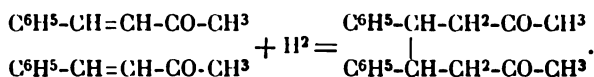
L'opération s'effectue en chauffant à l'ébullition pendant douze heures un mélange d'alcool triphénylvinyle (2 gr.), de chlorhydrate d'hydroxylamine (3^{gr},50) et d'alcool absolu (30 gr.). On précipite alors par l'eau et on fait recristalliser dans l'alcool concentré.

L'éther éthylique de la phénylbenzoïne présente différentes formes cristallines. Aucune méthode directe ne permet de mettre le carbonyle en évidence, mais par ébullition avec la soude alcoolique très étendue, il y a dédoublement en éther éthylique du benzhydrol et acide benzoïque



E. BLAISE.

Sur la 4.5-diphényloctane-2.7-dione ; C. HARRIES et G. EICHENBACH (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2121). — En réduisant la benzylidène-acétone, les auteurs avaient obtenu précédemment (*Bull.*, 3^e série, t. 16, p. 875) la 4.5-diphényloctane-2.7-dione

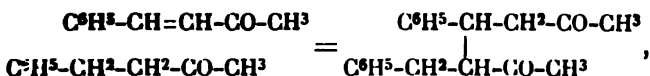


Cette dernière donne, sous l'influence de l'éthylate de sodium, un produit de condensation qui doit répondre à l'une des formules suivantes :

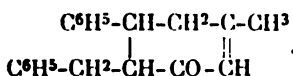


Mais la dicétone primitive peut également résulter de la conden-

sation de la benzylidèneacétone non réduite, avec la benzylacétone qui se forme en même temps dans la réduction. On aurait alors pour la dicétone la formule

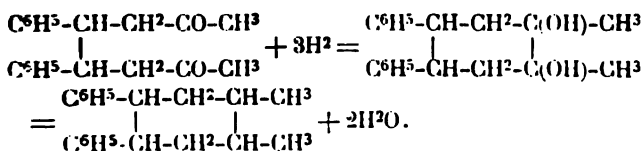


et pour le produit de déshydratation la constitution suivante :



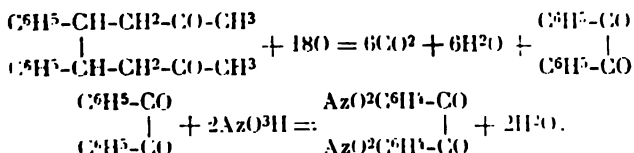
Néanmoins, il a été constaté que la benzylidèneacétone ne réagit pas sur la benzylacétone en présence de l'éthylate de sodium, et l'action du brome et de l'acide azotique sur la dicétone montrent que les premières formules doivent être adoptées.

Réduction de la dicétone. — La réduction est effectuée au moyen de l'alcool saturé d'acide chlorhydrique et de la poudre de zinc; il se forme ainsi deux corps : une pinacone interne et un carbure



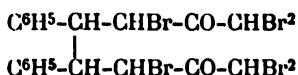
Le 1.2-diméthyl-4.5-diphényl-hexaméthylène ainsi obtenu fond assez bien à 97°; néanmoins, il reste encore dans le liquide quelques particules qui ne fondent qu'à 140°. Ce carbure bout vers 270°.

Oxydation de la dicétone. — En chauffant au bain-marie la dicétone (2 gr.) avec de l'acide azotique concentré (20 gr.) pendant deux heures, et précipitant par l'eau, on obtient un corps qui est purifié par dissolution dans l'éther et précipitation par la ligroïne. Ce corps fond entre 120 et 135° et se comporte comme le mélange de deux dinitrobenziles isomères obtenus par Zagumény dans la nitration du benzile. La réaction s'effectuerait de la manière suivante :

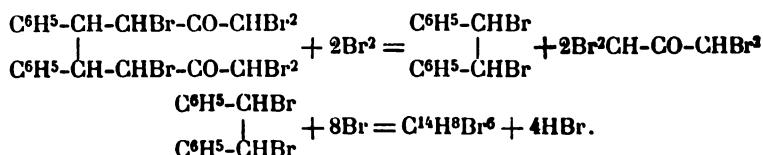


Action du brome. — Le brome donne une réaction complexe

qui peut être expliquée de la manière suivante. On obtient d'abord l'hexabromodiacétone



et celle-ci se décompose ensuite en donnant du bromure de stilbène et de la bromacétone. Il se forme, en outre, des dérivés de bromuration plus avancée du stilbène



La réaction s'effectue en liqueur acétique à 130°. Il se sépare à chaud une quantité notable d'un corps fusible à 207°, cristallisant dans le xylène en petits prismes et très analogue à l'hexabromodibenzile de Fittig et Stelling.

L'hexabromo-4.5-diphényloctane-2.7-dione est obtenue en précipitant par l'eau le produit de la réaction, d'où le corps précédent a été séparé par filtration. Par recristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles fusibles à 190-191°.

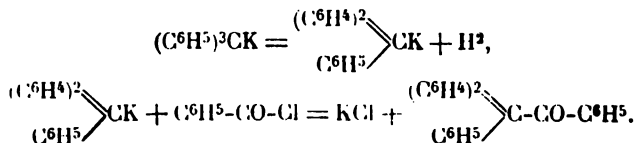
La liqueur-mère, précipitée par un excès d'eau fournit un mélange de tétra et de pentabromacétone.

Les auteurs effectuent des recherches analogues sur l'oxyde de mésihyle, la phorone et la benzalacétophénone. E. BLAISE.

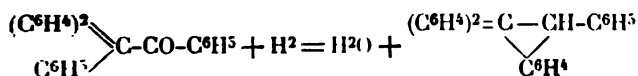
Sur la diphenyldiphenylène- et la tétraphénylène-pinacolone; H. KLINGER et Carl LONNES (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2152). —

Diphenyldiphenylène-pinacolone $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \diagup \\ (\text{C}^6\text{H}_4)^2 \end{array} \text{C---CO---C}^6\text{H}_5$. — Cette pinacolone a été obtenue par oxydation du diphenyldiphenylène-éthylène. Elle cristallise facilement dans l'acétone et fond à 172°.

Elle avait été déjà obtenue en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur le triphénylméthane potassé par Hanriot et Saint-Pierre, qui lui avaient attribué la constitution $\text{C}^6\text{H}_5\text{---CO---C}^6\text{H}_5 = \text{C}(\text{C}^6\text{H}_5)^2$. D'après les auteurs allemands, la réaction s'effectuerait, au contraire, d'après les équations suivantes :



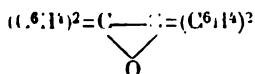
Le chlorure de benzoyle ni le chlorure d'acétyle ne réagissent sur la pinacolone à 150-160°. La potasse alcoolique la dédouble en acide benzoïque et phényldiphénylèneméthane. L'acide iodhydrique fumant fournit à chaud un carbure $C^{26}H^{18}$ cristallisant en aiguilles blanches, fusibles à 235°, et qui, par oxydation, donne un corps fondant à 168° et répondant à la composition $C^{26}H^{18}O^3$. L'acide odhydrique enlève donc seulement à la molécule un atome d'oxygène, et la réaction peut être exprimée de la manière suivante :



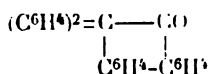
Tétraphénylène pinacoline $(C_6H_5)_2C=CH-CO$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad C_6H_5-C_6H_5$ — Les auteurs

l'ont obtenue en faisant réagir le chlorure d'acétyle et la poudre de zinc sur une solution étherée de fluorènegéone. Cette pinacolone cristallise dans le benzène en tables fusibles à 258°.

Elle se forme également lorsqu'on chauffe le bromure de tétra-
phénylène avec de l'eau à 150°. Il semble donc, d'après cette réaction, que sa formule de constitution soit la suivante :



Cependant elle appartient, d'après les auteurs, à la série des β -pinacoline et doit s'écrire

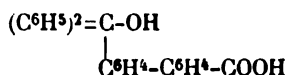


ainsi que le prouvent les faits suivants. Chauffée avec la potasse alcoolique, elle donne un acide $C_{26}H_{18}O_2$, fusible à 242-244°; le β -benzopinacoline se dédouble de même en triphénylméthane et acide benzoïque.



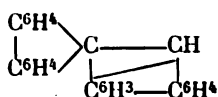
L'acide $C_{26}H_{18}O_2$, chauffé à 340° , perd de l'eau et régénère la pinacoline. Son sel d'argent, chauffé à $230-250^\circ$, perd de

l'acide carbonique. Cet acide s'oxyde en liqueur alcaline et donne l'oxyacide

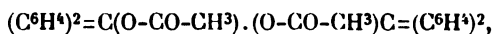


fusible à 177-179, transformable lui-même en une lactone qui fond à 213-219°.

Traitée avec précaution par l'acide iodhydrique, la tétraphénylène-pinacoline donne un carbure $\text{C}^{26}\text{H}^{16}$, isomère avec celui que fournit la diphenyldiphénylène-pinacoline; il cristallise en aiguilles et fond à 215°. Oxydé, il se transforme quantitativement en un corps $\text{C}^{26}\text{H}^{16}\text{O}^2$, fusible à 269°. Le carbure ne fixe pas de brome et répond vraisemblablement à la constitution suivante :



Tétraphénylène-pinacone. — Son diacétate



cristallise en feuillets fondant à 270°. La saponification par la potasse alcoolique le décompose en fluorène-cétone et alcool fluorénique. L'acide sulfurique à 70 0/0 donne à 100° de la pinacoline.

E. BLAISE.

Éther du benzhydrol et benzopinacoline; H. KLINGER et Carl LONNES (*D. ch. G.*, t. 29, p. 218). — Les auteurs confirment, au sujet de l'éther oxyde du benzhydrol $(\text{C}^6\text{H}^5)^2-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5)^2$ les résultats obtenus par Linnemann (*Ann. d. chem.*, t. 133, p. 6).

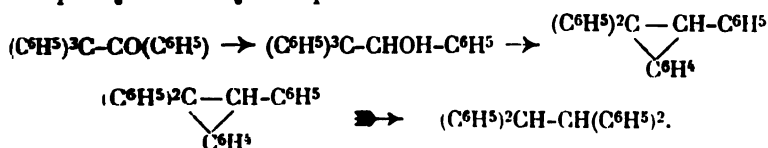
α-benzopinacoline $(\text{C}^6\text{H}^5)^2-\text{C}-\text{C}-(\text{C}^6\text{H}^5)^2$ . — Son poids moléculaire

(mesure tonométrique dans l'acétone) correspond bien à la formule $\text{C}^{26}\text{H}^{20}\text{O}$. Réduite en solution amylique, par le sodium, elle donne un corps fusible à 210° qui, contrairement aux travaux de Delacre, serait le tétraphényléthane.

L'éther $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{CH}-\text{C}(\text{C}^6\text{H}^5)^2-\text{O}-\text{C}(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5)^2$ obtenu par Delacre, ne serait qu'un mélange de pinacoline et de tétraphényléthane.

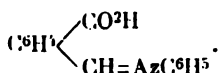
β-benzopinacoline $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{C}-\text{CO}-\text{C}^6\text{H}^5$. — Le poids moléculaire correspond également à la formule $\text{C}^{26}\text{H}^{20}\text{O}$, et cette pinacoline ne diffère de la précédente que par sa constitution dissymétrique.

Traité par le zinc-éthyle, elle fournit un alcool, puis un carbure (Delacre). Mais ce dernier ne serait pas le tétraphényléthylène, comme il résulte des travaux de Delacre, ce serait un isomère, qui pourrait, comme le tétraphényléthylène, donner par réduction du tétraphényléthane symétrique.

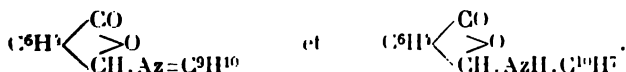


E. BLAISE.

Acide o.-phthalaldéhydrique et bases aromatiques; R. GLOGAUER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2036). — L'acide o.-phthalaldéhydrique forme, d'après Racine (*Ann. d. Chem.*, t. 239, p. 78), un sel d'aniline qui peut être représenté par la formule :



Liebermann, par contre, a trouvé (*D. ch. G.*, t. 24, p. 2346) que les combinaisons formées avec la β -naphtylamine et la tétrahydroquinoléine sont insolubles dans la soude et leur a attribué les deux formules tautomériques :



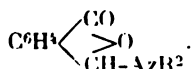
L'auteur a précisé l'action des bases primaires et secondaires sur l'acide o.-phthalaldéhydrique.

Il a vérifié, dans tous les cas, le schéma de formation suivant :



Les bases secondaires se sont toujours comportées comme la tétrahydroquinoléine de Liebermann. Leurs combinaisons ne se dissolvent dans la soude froide qu'après un contact ou une agitation prolongés; l'élévation de température les décompose en acide et base.

Ce sont ainsi des dérivés oxyphthalidiques, de formule :

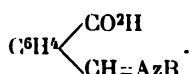


Quant aux combinaisons des bases primaires, on doit admettre, en raison des solubilités très différentes des composés d'aniline

et de β -naphtylamine, qu'elles se présentent sous deux formes tautomériques.

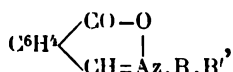
La plus soluble dans la soude serait la forme « normale » ; c'est aussi la plus importante.

Toutes les combinaisons de l'acide phthalaldéhydrique avec les bases primaires dissoutes dans la soude froide, précipitent par addition d'acide acétique en donnant la forme normale



La dessiccation ramène ces précipités, même à température ordinaire, à la substance primitive.

On doit en conclure que, si les bases primaires réagissent *principalement* d'après la formule normale, les bases secondaires obéissent *uniquement* à la formule oxyphthalidique. Le schéma le plus général est donc celui de Libermann :



dans lequel R' est remplacé par H pour les bases primaires et par un radical pour les bases secondaires.

L'auteur résume ensuite les composés sur lesquels il a opéré :

Phthalaldéhydate d' α -naphtylamine.....	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO} \\ >\text{O} \\ \text{CH. AzH. C}^{10}\text{H}^7 \end{cases}$
Acide phthalaldéhyde α -naphtylamide.....	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH. Az. C}^{10}\text{H}^7 \end{cases}$
— β -naphtylamide.....	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO} \\ >\text{O} \\ \text{CH}=\text{AzH. C}^{10}\text{H}^7 \end{cases}$
— p.-toluidide.....	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO} \\ >\text{O} \\ \text{CH. AzH. C}^6\text{H}_4(\text{CH}_3) \end{cases}$
— p.-toluide.....	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}=\text{Az. C}^6\text{H}_4(\text{CH}_3) \end{cases}$
— méthylanilide.....	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO} \\ >\text{O} \\ \text{CH. Az. C}^6\text{H}_5(\text{CH}_3) \end{cases}$
— tétrahydroquinoléme.....	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO} \\ >\text{O} \\ \text{CH. Az. C}^9\text{H}^{10} \end{cases}$
— picéridide.....	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO} \\ >\text{O} \\ \text{CH. Az. C}^8\text{H}^{10} \end{cases}$

H. COPAUX.

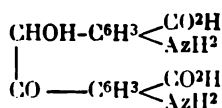
Action du chloroforme et de la potasse sur l'acide méta-amidobenzoïque ; Walter John ELLIOTT (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1513). — L'auteur a fait réagir la potasse en solution aqueuse et le chloroforme sur l'acide métaamidobenzoïque. Après trois quarts d'heure d'ébullition, le mélange est décoloré par le noir animal, filtré, acidifié par l'acide acétique et abandonné au repos. On sépare le produit qui s'est déposé et on laisse reposer de nouveau. On obtient ainsi un corps se décomposant vers 300° et ne se dissolvant que dans les alcalis et les carbonates alcalins, d'où les acides le reprécipitent à froid. Ce composé répond à la formule $C^{16}H^{16}Az^2O^6$; cependant, il ne se combine point au bisulfite ni à l'ammoniaque, mais il réduit la liqueur de Fehling.

Cet acide est décomposé par ébullition avec l'eau ou les alcalis en fournissant de l'acide métamidobenzoïque.

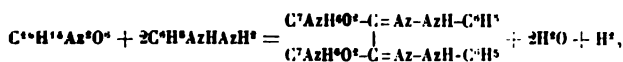
Il se combine à la phénylhydrazine en donnant une combinaison qui n'est point une hydrazone, mais qui répond à la formule



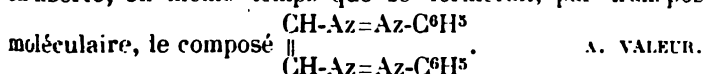
De toutes ces réactions, l'auteur conclut qu'on doit attribuer à ce composé la constitution suivante :



L'action de la phénylhydrazine donnerait d'abord naissance à une osazone :



puis, l'hydrogène réagirait en mettant de l'acide métamidobenzoïque en liberté, en même temps que se formerait, par transposition



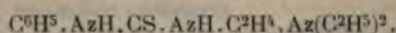
Action de l'ammoniaque et des amines alcoylées sur la brométhylphthalimide ; E. RISTENPART (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2526) [9.11.96]. — I. *Brométhylphthalimide et diéthylamine.* — Lorsqu'on chauffe, pendant trois heures, à 100°, en tube scellé, un mélange intime de brométhylphthalimide (23 gr.) et de diéthylamine (13 gr.), on obtient un sirop orangé foncé, imprégné de cristaux de bromhydrate de diéthylamine et dont il serait difficile de séparer la diéthyl-

amino-éthylphthalimide formée, à cause de l'extrême solubilité de ce dernier corps. En faisant bouillir le produit de la réaction, pendant deux heures, au réfrigérant ascendant, avec cinq fois son poids d'acide chlorhydrique à 20 0/0, l'acide phthalique se sépare et, après filtration, concentration et addition de potasse caustique en fragments, on voit monter à la surface une huile brune qui, soumise à la distillation fractionnée, fournit de la *diéthyléthylène-diamine* pure (5 à 6 gr.).

Cette base $\text{AzH}^2 \cdot \text{C}^2\text{H}^4 \cdot \text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ constitue un liquide mobile, transparent, fortement alcalin, attirant avec avidité l'humidité et l'acide carbonique de l'air, bouillant à 145° et ayant une densité de 0,827 à $18^\circ,5$. Elle est diacide. Son *chlorhydrate* est très soluble dans l'eau. Le *chloroplatinate* $\text{C}^6\text{H}^{16}\text{Az}^2 \cdot \text{H}^2\text{PtCl}^6$ cristallise en prismes allongés qui se décomposent vers 230° . Le *chloraure*, dont la composition anormale est exprimée par la formule $\text{C}^6\text{H}^{16}\text{Az}^2 \cdot 2\text{AuCl}^3$, forme des aiguilles aplaties, jaune-citron, qui se décomposent à 162° . Le *picrate* $\text{C}^6\text{H}^{16}\text{Az}^2 \cdot 2\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^7$ se présente en aiguilles jaunes décomposables vers 211° .

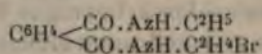
Le sulfure de carbone réagit vivement sur la diéthyléthylènediamine en donnant des prismes quadratiques, de composition $\text{C}^6\text{H}^{16}\text{Az}^2 \cdot \text{CS}^2$, qui brunissent vers $145-150^\circ$ avec dégagement d'hydrogène sulfuré et entrent en fusion à 159° .

La phénylthiocarbonimide se combine à la diéthyléthylènediamine avec une forte élévation de température, en fournissant une masse cristalline qui, après une double cristallisation dans l'alcool, se présente en lamelles blanches, fusibles à 86° , offrant la composition de *diéthylaminoéthylphénylthio-urée*



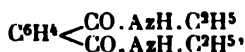
La réaction de la diéthylamine sur la brométhylphthalimide est toute différente lorsqu'elle s'effectue en présence de l'éthanol. En effet, lorsqu'on fait bouillir quelque temps au réfrigérant ascendant 10 grammes de brométhylphthalimide avec 8 grammes d'amine et 11 centimètres cubes d'alcool, et qu'après la vaporisation de ce dernier, on chauffe le résidu à 150° , on obtient une masse cristalline qui, purifiée par cristallisation dans l'eau, constitue la β -*oxéthylphthalimide* $\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^2 = \text{Az} \cdot \text{C}^2\text{H}^4 \cdot \text{OH}$, fusible à 126° .

II. *Brométhylphthalimide et éthylamine*. — Lorsque ces deux corps réagissent en solution alcoolique refroidie à zéro, on obtient la β -*bromodiéthylphthalimide*



qui, après cristallisation dans l'alcool ou dans le benzène, fond à 127°.

A une température plus élevée, une seconde molécule d'éthylamine intervient dans la réaction pour enlever au corps précédent 1 molécule d'acide bromhydrique et donner naissance à la vinyléthylphthalamide symétrique



fusible à 104°, après cristallisation dans le benzène.

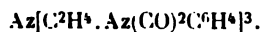
La solution chlorhydrique de ce corps a permis à l'auteur de préparer le *chloroplatinate* cristallin, fusible à 195-196°, le *chloraurate* amorphe, fusible à 125-127°, et le *picrate* cristallin, fusible à 172°.

L'auteur a constaté, en outre, que la formation de la vinyléthylphthalamide est accompagnée de la production d'une certaine quantité de β -oxéthylphthalimide.

III. *Brométhylphthalimide et méthylamine.* — En abandonnant à un repos prolongé (deux semaines) une solution alcoolique des deux corps et en évaporant ensuite l'alcool, on obtient, par le refroidissement et la concentration répétée de la solution, un dépôt de méthylphthalimide $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2 = \text{Az}.\text{CH}^3$, fusible à 133°.

Il paraît probable qu'il y a eu d'abord formation de brométhylméthylphthalimide ou de vinylméthylphthalimide qui, par la concentration de la solution, se transforme en méthylphthalimide, avec élimination de brométhylamine ou de vinylamine.

IV. *Brométhylphthalimide et ammoniaque.* — En opérant en solution alcoolique, on observe la formation de β -oxéthylphthalimide, comme dans la réaction de l'éthylamine. Par contre, lorsqu'on dirige pendant cinq à huit heures un courant de gaz ammoniac sec dans la brométhylphthalimide, maintenue en fusion vers 140-150°, il y a formation de *triphtalyltriamidotriéthylamine*



Le produit de la réaction constitue une masse visqueuse qu'on débarrasse par l'alcool bouillant de la brométhylphthalimide insoluble. La poudre blanche qui reste sur le filtre est successivement lavée à l'alcool bouillant et à l'eau, puis recristallisée dans l'acide acétique concentré. La base obtenue fond à 187°,5 et forme des sels bien définis.

Le *bromhydrate* $\text{C}^{30}\text{H}^{24}\text{Az}^4\text{O}^6.\text{HBr}$, qui prend naissance dans la préparation même de la base, présente avec celle-ci, à part quelques

différences de solubilités, une ressemblance extraordinaire. On l'obtient en évaporant à siccité la liqueur filtrée, traitant le résidu par le sulfure de carbone bouillant pour enlever la brométhylphthalimide, puis par l'eau bouillante pour dissoudre le bromure d'ammonium et faisant cristalliser le résidu insoluble dans l'acide acétique concentré. Son point de fusion est situé à 235°.

Le *chlorhydrate* se prépare par digestion de la base avec l'acide chlorhydrique et cristallisation des flocons obtenus dans l'acide acétique cristallisable. Il fond à 244°,5.

En chauffant la base pendant deux heures à 150° avec l'acide chlorhydrique concentré, il y a élimination d'acide phthalique, et la liqueur filtrée, additionnée de trois à quatre fois son volume d'alcool bouillant, laisse déposer par le refroidissement des cristaux irisés de *chlorhydrate de triamidotriéthylamine*



Le *bromhydrate* correspondant s'obtient en chauffant pendant deux heures, à 150°, le bromhydrate de la base triphthalylée avec un mélange d'acide acétique cristallisable et d'acide bromhydrique, de densité 1,48. Il cristallise dans l'alcool étendu en fines aiguilles arborescentes, qui ne fondent pas encore à 300°. Le *chloroplatinate* cristallise en tables hexagonales qui noircissent vers 250° et entrent en fusion à 280° en se décomposant. Le *chloraurate* constitue des lamelles jaune foncé qui fondent à 185° avec décomposition. Le *picrate* se présente en longues aiguilles brillantes, fusibles avec décomposition vers 225°.

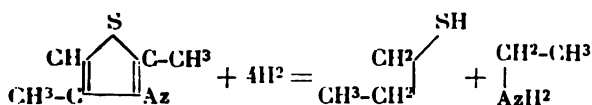
Pour préparer la *base libre* $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^4.\text{AzH}^2)^3$, il suffit de traiter le chlorhydrate par des fragments de potasse caustique et d'agiter énergiquement le liquide. On voit peu à peu monter à la surface une huile brune, épaisse, qui devient transparente après la dessiccation. Ce liquide constitue la base pure et ne tarde pas à se concréter en attirant l'acide carbonique de l'air. Cette base est soluble dans l'alcool et dans le chloroforme, insoluble dans l'éther. Elle bout à 263°, sous la pression de 744 millimètres et a une densité de 0,977 à 19°. Son *dérivé tribenzoylé*, préparé au moyen du chlorhydrate, d'après la méthode usuelle, se présente en tables hexagonales fusibles à 148-149°.

TH. SCHNEIDER.

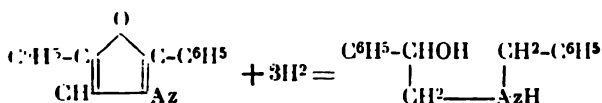
Sur des bases secondaires et tertiaires hydroxylées et halogénées; S. GABRIEL et R. STELZNER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2381). — *Réduction de la p-phényloxazoline*. — Tandis que les bases telles

que le pyrrol et la pyridine, se laissent réduire sans ouvrir leur chaîne, les bases qui contiennent des noyaux à la fois azotés et oxygénés ou sulfurés, ne résistent pas à l'hydrogénation.

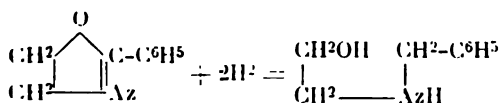
C'est ainsi que le diméthylthiazol est réduit par le sodium et l'alcool en éthylamine et propylmercaptan.



Récemment, E. Fischer, en réduisant de la même manière un diphényloxazol a obtenu la *benzylphényloxéthylamine*.

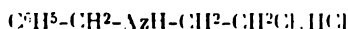


La *α-phényloxazoline* réduite par l'alcool amylique et le sodium, fournit une base liquide distillant à 180-182° sous 40 centimètres et qui constitue l'oxéthylbenzylamine.



Son *chloroaurate* fond à 105°, son *picrate* à 135-136°.

L'acide chlorhydrique à 170° le transforme en *chlorhydrate de chloréthylbenzylamine*

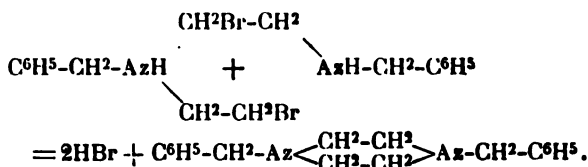


qui fond à 192°, dont le *chloroplatinate* est en prismes rouges fondant à 180-181°.

La *brométhylbenzylamine* fournit de même un *bromhydrate* fondant à 180-191° et un *picrate* en aiguilles jaunes fondant à 147°.

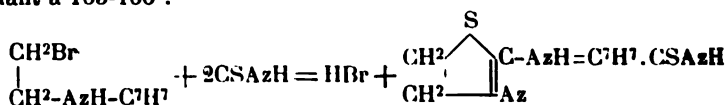
Le bromhydrate de la base bromée est saturé par la potasse et distillé; il entraîne une faible quantité d'une base huileuse qui doit être la *vinylbenzylamine* $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}^2\text{-AzHCH-CH}^2$, car, tout en étant non bromée, elle régénère par l'acide bromhydrique, le bromhydrate fusible à 192°. Il reste dans le ballon un produit huileux qui

cristallise et fournit des cristaux rhombiques incolores, fondant à 92° et constituant la *dibenzylpipérazine*

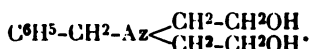


comme la synthèse directe l'a démontré.

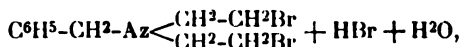
Le sulfocyanure de potassium réagit en solution aqueuse sur le bromhydrate de brométhylbenzylamine et fournit la *n.-benzyléthylène-pseudosulto-urée* qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fondant à 165-166°.



Benzylamine et oxyde d'éthylène. — On mélange les deux corps en ayant soin de refroidir, on abandonne ensuite quelque temps à la température ordinaire, puis on chauffe à 100° pendant trois heures. Il se fait un mélange d'oxéthylbenzylamine et de dioxéthylbenzylamine. Cette dernière bout à 225-225°,5 sous 40 centimètres et forme un liquide incolore et inodore.



Quand on la chauffe en tube scellé à 100° avec de l'acide bromhydrique saturé à 0°, on obtient le *bromhydrate de di-brométhylbenzylamine*



qui fond à 191°; dont le *picrate* fond à 138-139°.

Les eaux-mères du bromhydrate contiennent le *bromhydrate de benzylmorpholine*, lamelles incolores fondant à 234-235°,



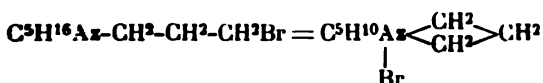
La *benzylmorpholine* forme un liquide à faible odeur de benzylamine bouillant à 260-261° et se dissolvant assez bien dans l'eau, en la rendant alcaline.

Son *chlorhydrate* est en lamelles incolores, fondant à 144-145°;

le *chloroplatinate* est en beaux rhomboédres rouges, fondant à 211° avec décomposition; le *picrate* est en aiguilles jaunes, fondant à 184-185°; le *chloroaurate* fond à 202-203°.

Pipéridine et phénate de γ -chloropropyle. — Les deux corps réagissent aisément en donnant la *ν - γ -phénoxypropylpipéridine* $C^5H^{10}Az-CH^2-CH^2-CH^2-OC^6H^5$ qui bout à 313° sous 755°. Le chlorhydrate cristallise, le *picrate* fond à 113°.

L'acide bromhydrique la transforme en *ν - γ -bromopropylpipéridine*, dont le *picrate* fond à 116-117°. Cette base est assez stable, mais elle se transforme lentement en un *bromure isomère d'ammonium quaternaire*

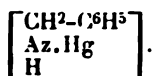


dont le *picrate* correspondant fond à 239-240°, le *chloroplatinate* à 185-187° et le *chloroaurate* à 220°.

L. BOUVEAULT.

Hydrate et sels de mercuriobenzylammonium; L. PESCI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 54). — L'auteur a entrepris des recherches sur les combinaisons qui peuvent être obtenues entre les amines aromatiques contenant l'azote ammoniacal en dehors du noyau aromatique et les sels de mercure, afin de voir si le mercure entre dans le noyau aromatique ou dans la chaîne latérale.

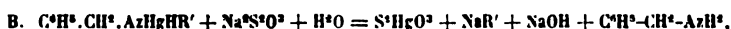
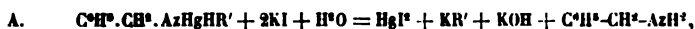
La benzylamine donne un sel de mercure représenté par la formule suivante :



Les sels de cette ammoniaque composée se combinent facilement avec les sels correspondants de benzylamine; ce fait se vérifie pour les composés mercuriammoniques proprement dits, quand ils ne sont pas préparés directement par les acides et la base de Millon (hydrate de mercuriammonium), mais par l'action de l'ammoniaque sur les sels mercuriques. La séparation des sels de mercuriammonium par le moyen des solvants est très incomplète et même quelquefois impossible; ceci est le cas pour les combinaisons des sels de benzylamine avec ceux de mercuriobenzylamine.

Dans ces composés, le mercure n'entre pas dans le noyau aromatique; ce fait est probablement commun à toutes les amines aromatiques proprement dites et les différencie de l'aniline. Pour les bases comme l'aniline, on connaît un nombre de dérivés

assez considérables, pour être assuré que le mercure donne deux sortes de composés, les uns aromatiques (contenant le mercure dans le noyau), les autres ammoniacaux (contenant le mercure relié à l'azote). Dans les dérivés de mercuriobenzylammonium, le mercure est entièrement à l'état ammoniacal, car, sous l'action du sulfhydrate de baryum, de l'hyposulfite de soude, de l'iodure de potassium et du bromure d'ammonium, il y a régénération de la benzylamine. Ces réactions peuvent être représentées par les équations suivantes :



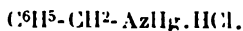
Hydrate de mercuriobenzylammonium. — On l'obtient seulement en solution aqueuse en ajoutant au sulfate



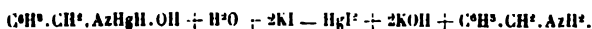
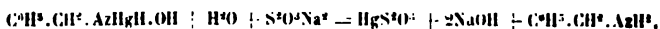
la quantité théorique d'eau de baryte titrée; on chauffe, puis on filtre. On obtient ainsi un liquide incolore possédant l'odeur de la benzylamine et ayant une réaction caustique. Il absorbe rapidement l'anhydride carbonique de l'air en laissant déposer une poudre blanche amorphe qui dégage de l'anhydride carbonique au contact des acides.

L'hydrate de mercuriobenzylammonium est une base très énergique qui, comme l'hydrate de mercurioammonium, décompose un grand nombre de sels alcalins, enlevant le radical acide pour former des sels de mercuriobenzylammonium et les hydrates alcalins correspondants.

La présence de cet hydrate dans ses solutions peut être démontrée de la manière suivante : on neutralise un certain volume de la solution au moyen d'acide chlorhydrique; il se forme un précipité blanc qu'on lave à l'eau distillée et sèche. On en détermine le poids, puis on le traite par une lessive de potasse à 0,25 0/0. Le produit, séché à 100-105°, donne des chiffres correspondant à la formule

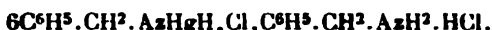


L'hydrate de mercuriobenzylammonium réagit avec l'hyposulfite de soude et avec l'iodure de potassium de la façon suivante :



Au moyen de ces réactions, il est possible d'arriver à des titra-
ons très exactes.

Chlorure de mercuribenzylammonium. — Quand on verse une
lution de benzylamine dans du sublimé corrosif, il se forme un
écipité blanc. Sa constitution correspond sensiblement à la for-
mule



Si, par contre, on emploie une solution alcoolique de sublimé, le
écipité blanc change de composition et répond à la formule



Ces faits démontrent qu'entre la benzylamine et le sublimé, il y
a la réaction suivante :



et que le chlorhydrate de benzylamine reste en partie combiné au
mercure. Si l'on prépare ces sels au moyen de l'eau bouillante, on
a la triple combinaison

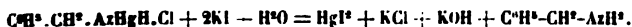


Pour obtenir le chlorure de mercuribenzylammonium, on pré-
pare d'abord le sel double



on le traite par de la potasse caustique aqueuse à 0,25 0/0 ; l'hy-
drate de potasse aussi dilué n'agit pas sensiblement sur le chlorure
de mercuribenzylammonium et décompose seulement le chlorhy-
drate de benzylamine. On filtre ensuite et on lave le précipité avec
de l'eau, puis on le sèche à 100-105°.

Ce composé, traité par de l'iodure de potassium, se dissout rapi-
dement en rendant le liquide fortement alcalin, d'après la réaction
suivante :



Avec l'hyposulfite de soude, la réaction est analogue :



Avec le bromure d'ammonium, il y a formation d'ammoniaque :



*Chlorure de mercuribenzylammonium, chlorhydrate de ben-
zylamine et chlorure mercurique.* — Cette triple combinaison se

forme en traitant par de l'eau bouillante le produit précipité au moyen de la benzylamine dissoute dans le chlorure de mercure. Il y a une réaction entre le chlorhydrate de benzylamine et le chlorure de mercurioammonium qui a pour effet la formation de bichlorure de mercure et de benzylamine :



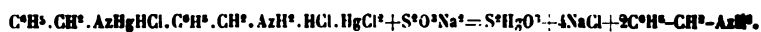
On obtient encore de meilleurs rendements en traitant avec du sublimé à l'ébullition le précipité obtenu par l'action de la benzylamine sur ces sels, ou encore en ajoutant à une solution bouillante de chlorure mercurique à 4 0/0 de la benzylamine jusqu'à ce qu'il y ait un trouble persistant :



Ce composé se dissout complètement dans l'eau en présence d'iodeure de potassium :

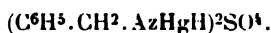


Avec l'hyposulfite de soude, il est décomposé de la manière suivante :

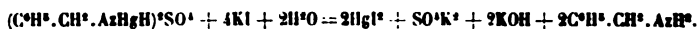


Sulfate de mercuriobenzylammonium et sulfate de benzylamine.

— Ce sel double s'obtient en faisant agir du sulfate de mercure sur de la benzylamine. Il se sépare une poudre blanche qu'on lave et sèche :

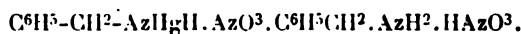


Avec l'iodeure de potassium, on a la réaction suivante :

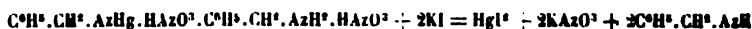


Avec l'hyposulfite de soude et le bromure d'ammonium, on a des réactions analogues.

Nitrate de mercuriobenzylammonium et nitrate de benzylamine. — Si on ajoute de la benzylamine à une solution aqueuse de nitrate mercurique, on a un précipité blanc caséux qu'on lave, filtre et sèche. On obtient de belles lamelles brillantes répondant à la formule suivante :



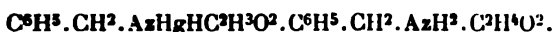
Avec l'iodeure de potassium, on a la décomposition suivante :



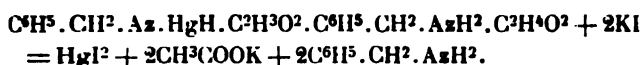
et des réactions analogues avec l'hyposulfite de soude et le bromure d'ammonium.

Acétate de mercuriobenzylammonium et acétate de benzylamine. — Ce composé a été obtenu en ajoutant à une solution d'acétate de mercure un excès de benzylamine ; il y a une légère élévation de température, puis il se forme un dépôt de petites aiguilles blanches.

Ce produit répond à la formule suivante :



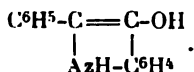
Avec l'iode de potassium, on a la réaction suivante :



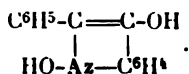
Le bromure de potassium et l'hyposulfite de soude donnent des réactions analogues.

G. F. JAUBERT.

Sur le phényloxindol et l'acide nitrozobenzoïque; Émile FISCHER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2062). — L'auteur, en collaboration avec Hütz, avait obtenu à partir de l'oxime de la benzoïne et par élimination d'eau, un corps auquel il avait donné le nom de phényloxindoxyle et la formule de constitution suivante :



À la suite des travaux de Reissert sur un acide oxindolcarboïque dans lequel l'oxhydryle est fixé à l'azote, il admet que le corps qu'il a obtenu peut répondre également à la formule



L'oxydation au moyen du permanganate ne permet pas de trancher la question ; en effet, on obtient bien de l'acide o.-nitrozobenzoïque, mais il se forme en même temps de l'acide benzoylanthranilique.

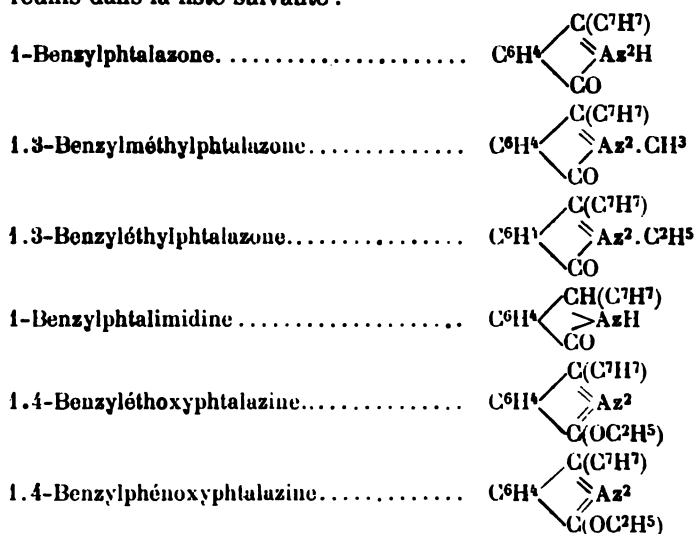
Cette oxydation s'effectue en liqueur alcaline et à froid ; après séparation de l'oxyde de manganèse, la liqueur est additionnée d'acide chlorhydrique qui précipite l'acide benzoylanthranilique. L'eau mère est épuisée à l'éther et les solutions éthérées, forte-

ment concentrées, laissent déposer l'acide o.-nitrosobenzoïque qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool absolu. Cet acide est incolore; il brunit à 180° et se décompose à 210°. Il est très peu soluble dans l'éther et le benzène; plus soluble dans l'alcool absolu et l'acide acétique. Ces deux dernières solutions sont colorées en vert.

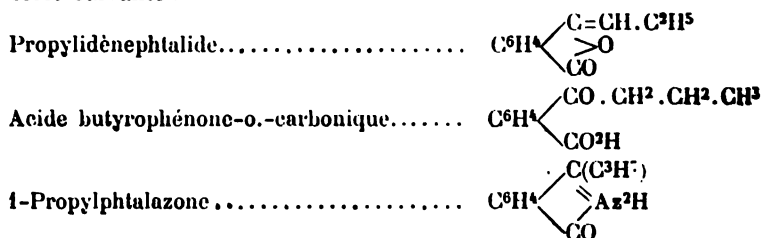
Réduit au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, à 110°, en tubes scellés, l'acide o.-nitrosobenzoïque se transforme en acide anthranilique.

E. BLAISE.

Sur les dérivés de la phthalazine; Otto BROMBERG (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1434). — L'auteur indique la préparation d'une série de corps dérivés de la phthalazine, de la phthalazone et de l'isindol, réunis dans la liste suivante :



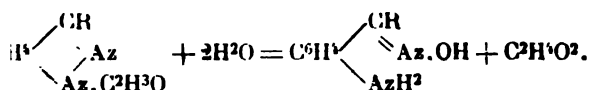
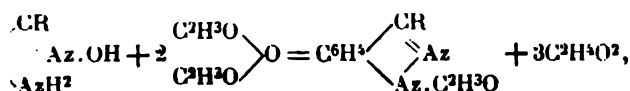
Afin de comparer entre eux les dérivés alcoylés et les méthylchlorophthalazines déjà étudiées, l'auteur a préparé en outre la série suivante :



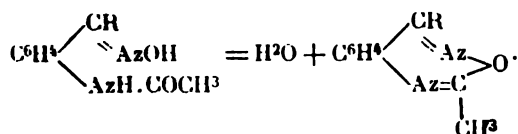
phthalimidine.....	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{UH}(\text{C}^3\text{H}^7) \\ \text{CO} \end{cases} \text{AzH}$
trichlorophthalazine.....	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{C}(\text{C}^3\text{H}^7) \\ \text{CCl} \end{cases} \text{Az}^2$
naphthalide.....	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{C}=\text{C}^4\text{H}^6 \\ \text{CO} \end{cases} \text{O}$
phlorophénone-o.-carbonique.....	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO}.\text{C}^4\text{H}^6 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{cases}$
phthalazone.....	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{C}(\text{C}^4\text{H}^6) \\ \text{CO} \end{cases} \text{Az}^2\text{H}$
trichlorophthalazine.....	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{C}(\text{C}^4\text{H}^6) \\ \text{CCl} \end{cases} \text{Az}^2$
hydroisoindol.....	$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CH}(\text{C}^4\text{H}^6) \\ \text{CH}^2 \end{cases} \text{AzH}$

H. COPAUX.

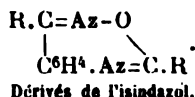
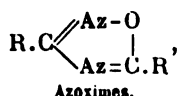
des dérivés de l'indazol; K. AUWERS (*D. ch. G.*, t. 29, — L'auteur a montré précédemment (*D. ch. G.*, t. 24, que les oximes des o.-amidocétone aromatiques, sous l'action de l'anhydride acétique, engendrent des dérivés de condensation ramène aux oximes primitives :



et, en vertu de ce fait, avait supposé (*D. ch. G.*, t. 26, que le groupe acétyle entrerait en jeu selon l'équation sui-



Il avait assimilé ces dérivés aux oximes de Tiemann

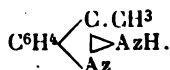


Il faut observer, cependant, que les azoximes sont des corps indifférents et très volatils, tandis que les dérivés en question sont très sensibles à l'action des alcalis et non entraînés par la vapeur d'eau.

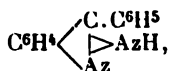
Afin d'éclairer la constitution de ces corps isindazoliques, l'auteur s'adresse au dérivé phényle :



Or, l'o.-amidoacétophénone se laisse facilement transformer en is-3-méthylindazol :

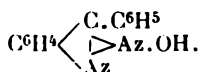


L'o.-amidobenzophénone fournit, dans les mêmes conditions, un corps dont la réduction engendre le phénylindazol :

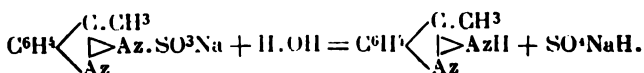
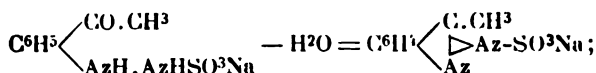
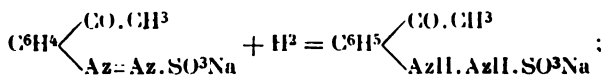
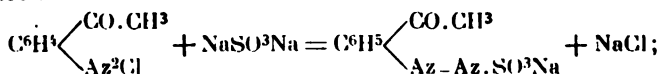


et de formule brute $\text{C}^{13}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}$.

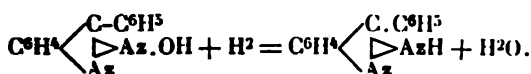
C'est vraisemblablement l'is.-2.3-oxyphénylindazol



Le procédé de formation de l'is.-3-méthylindazol par la méthode de Fischer s'expliquerait alors par la suite des réactions suivantes :



En admettant une semblable génération pour le dérivé de l'o.-amidobenzophénone, l'hydrogénation se traduit par l'équation :



Par contre, l'oxydation entraîne une rupture du noyau, avec dégagement d'azote.

Cette constitution a reçu un appui d'un mémoire de Reissert (*D. ch. G.*, t. 29, p. 639) qui décrit un acide n.-oxyindol-a.-carbonique



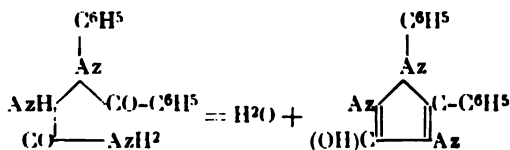
où l'hydroxylamine fait également partie intégrante du noyau.

Cet oxyphénylindazol, traité à chaud par les alcalis, donne de la benzophénone et un corps dont la composition centésimale correspond à la sienne propre. Cet isomère est d'ailleurs beaucoup plus stable que le composé primitif; sa structure est encore douteuse.

Le phénylindazol, engendré par la réduction du corps hydroxylé instable, est un vrai dérivé de l'indazol, et présente deux modifications, dont les conformations respectives n'ont pas été déterminées.

H. COPAUX.

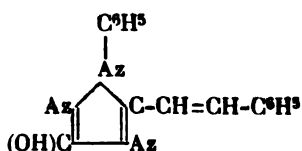
Phényloxytriazols substitués; G. YOUNG (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2311). — Dans un travail *Sur un groupe de phényloxytriazols* (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1951), M. Widman a obtenu par agitation alcaline de la benzylphénylsemicarbazide un diphényloxytriazol



L'auteur a obtenu le même corps avec quelques autres dérivés par un procédé peu différent, déjà décrit l'année dernière (*Chem. Soc.*, 1835, 1063), en oxydant en solution alcoolique, un mélange de phénylsemicarbazide et d'aldéhyde benzylique.

Il a de plus montré que cette méthode était générale et donnait,

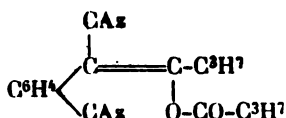
en particulier, avec l'aldéhyde cinnamique, le composé



Il poursuit actuellement ses recherches avec des aldéhydes grasses.

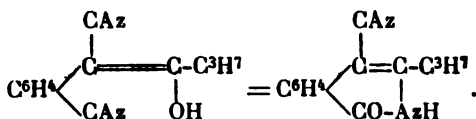
L. BOUVEAULT.

Synthèse de la 3-propylisoquinoléine; J. ALBAHARY (D. G., t. 29, p. 2390). — L'auteur a employé la méthode de Gabriel et a fait réagir l'anhydride butyrique et le butyrate de sodium sur cyanure d'o.-cyanobenzyle. On obtient le cyanure *pseudodibutyryl* cyanure de benzyle-*o*-cyané

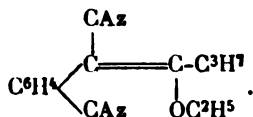


en aiguilles soyeuses fondant à 105°.

Ce dernier, chauffé avec de la potasse aqueuse, se dissout l'acide chlorhydrique précipite un volumineux précipité qui, après recristallisation forme de fines aiguilles fondant à 221°, peu soluble dans les alcools méthylique et éthylique, la ligroïne et le sulfure de carbone, presque insolubles dans l'eau, assez solubles dans autres dissolvants neutres. Ce corps est le *3.4-propylcyanisocarbostyrile*



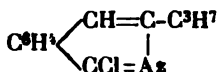
Si l'on emploie la potasse alcoolique on obtient le composé



qui fond à 80°.

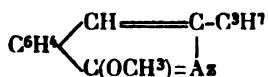
Le *propylcyanisocarbostyrile*, traité par l'acide sulfurique fortement étendu à chaud, s'hydrate, perd de l'acide carbonique et donne le *propylisocarbostyrile* qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes fondant à 180-181°.

L'oxychlorure de phosphore le transforme en *1.3-chloropropylisoquinoléine*



qui bout à 302-303°. C'est une base faible, son *chloroplatinate* se décompose à 195°; son *chloroaurate* fond à 140-141°.

La *1.3-méthoxypropylisoquinoléine* qui en dérive aisément



bout à 281° et possède une odeur de fleurs; son *picrate* fond à 130-134°; son *chloroplatinate* à 169-170°; son *chloroaurate* à 130-132°.

L'*éthoxypropylisoquinoléine* bout à 287°; son *picrate* fond à 180°; son *chloroplatinate* à 178-182°.

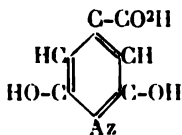
L'*α-phénoxypropylisoquinoléine* est liquide, mais son *picrate* fond à 96-98°.

Enfin la réduction par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, réduit le chloropropylquinoléine en *3-propylquinoléine* qui bout à 270° et possède l'odeur de la quinoléine.

Son *chloroplatinate* fond à 189°, son *chloroaurate* à 118° et son *picrate* à 161°.

L. BOUVEAULT.

Étude sur l'acide citrazinique (4^e partie); Williams James SELL (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1447). — L'auteur a essayé d'appliquer, dans la série pyridique, la réaction de Reimer et Tiemann qui consiste dans la préparation des aldéhydes phénols par l'action du chloroforme et de la soude sur les phénols. Il a opéré sur l'acide citrazinique auquel Hofmann et Behrmann ont attribué la formule



Il a obtenu le dérivé disodé de la monoaldéhyde, l'acide monoaldéhydrique, l'oxime du composé précédent et enfin le sel de phénylhydrazine de l'hydrazone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — On mélange 25 grammes d'acide citrazinique, 200 grammes de soude et 125 grammes de chloroforme et on chauffe à reflux pendant six heures. La liqueur filtrée est saturée

d'anhydride carbonique et laisse précipiter une matière qui cristallise dans l'eau bouillante avec deux molécules d'eau. Si on refroidit la solution aqueuse saturée à la température ordinaire, on obtient des aiguilles contenant 5 molécules d'eau de cristallisation.

La solution aqueuse de ce composé précipite par l'acide chlorhydrique, en donnant un corps cristallisé en aiguilles légèrement jaunâtres, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et l'acétone.

Il répond à la formule $C^7H^3AzO^5 \cdot 2H^2O$; il perd son eau de cristallisation à $130-134^\circ$ et se décompose sans fondre, à une température plus élevée. Cet aldéhyde ne recolore pas la fuschine décolorée par l'acide sulfureux, et ne réduit pas la liqueur de Fehling.

L'oxime de cet aldéhyde se présente sous forme de petites aiguilles jaunes.

L'acétate de phénylhydrazine réagit sur cet acide aldéhyde en donnant un composé qui est à la fois hydrazone et sel de phénylhydrazine. Ce corps est faiblement soluble dans l'eau chaude et cristallise dans l'alcool méthylique.

L'auteur signale encore comme produit accessoire formé dans cette réaction un acide faiblement soluble, qui répondrait à la formule $C^6H^3AzO^2$ ou à un multiple.

A. VALEUR.

Sur le sobrerol (Δ -menthène 2.8-diol); A. GINZBERG (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1195). — D'après les recherches de Wagner (*D. ch. G.*, t. 27, p. 1648), le sobrerol est un glycol non saturé que le permanganate transforme en un alcool saturé tétrahydroxylé $C^{10}H^{20}O^4$, la sobreréthyrite.

L'auteur, renouvelant cette oxydation sur de notables quantités de matière, a obtenu, en effet, la sobreréthyrite en cristaux incolores, fusibles à 156° , extrêmement hygroscopiques.

Afin de déterminer la structure de ce corps, on le soumet à une oxydation plus profonde qui le transforme en acide acétique, acide térébinique et surtout en acide terpénique. La sobreréthyrite doit donc être envisagée comme le menthane 1.2.6.8-tétrol et le sobrerol, comme le Δ^6 menthène 2.8-diol.

Ces résultats diffèrent notablement de ceux obtenus par Wallach dans la même opération. Ce dernier auteur n'avait pu caractériser, parmi les produits de décomposition, que les acides carbonique, oxalique et terpénique — divergences explicables par une oxydation trop énergique.

Le sobrerol, soumis à l'action de l'anhydride acétique à $105-115^\circ$, se transforme en un diacétate de formule $C^{10}H^{16}(C^2H^3O^2)^2$.

H. COPAUX.

Sur la déshydratation du menthane 1.2.8-triol; A. GINZBERG (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1198). — Le trioxymenthane, soumis à l'action déshydratante de l'anhydride acétique à 150°, donne naissance à divers composés que l'auteur caractérise dans ce mémoire.

Le produit de la réaction est divisé en huit parties par fractionnement.

La première, additionnée d'eau, donne le cymol, bouillant à 176°.5-177°.

Dans les autres portions, on trouve un diacétate de formule $C^{10}H^{14}(C^2H^3O^2)^2$, et, par saponification, un glycol isomère du sobrérol $C^{10}H^{16}(OH)^2$. Sous l'influence du permanganate, ce corps, en effet, se transforme en un composé cristallisé, analogue à la limonérythrite, mais optiquement inactif.

Ce glycol ne peut être que le $\Delta^8(^8)$ menthène 1.2-diol et l'alcool saturé qui en dérive, une des limonérythrites inactives prévues par la théorie.

Il se formait vraisemblablement aussi le glycol isomère $\Delta^4(^8)$. En effet, les eaux-mères du glycol, distillées, fournissent, entre 261° et 261°, une fraction notable qui se solidifie partiellement à son tour, par addition d'un cristal de glycol, et laisse une liqueur colorable en bleu vert sous l'action de l'azotite de sodium et de l'acide chlorhydrique alcoolique. Cette réaction est caractéristique de la liaison $\Delta^4(^8)$.

La déshydratation du trioxymenthane, effectuée à 200°, a fourni qualitativement les mêmes produits, mais avec une proportion beaucoup plus grande de cymol.

Le chlorure d'acétyle, agissant sur le trioxymenthane, dans les mêmes conditions, donne, non plus les α glycols, mais le sobrérol isomère, fusible à 131°.

H. COPAUX.

Étude des terpènes et des corps qui en dérivent. Note sur l'acide cétopinique, produit d'oxydation du chlorocamphyrène préparé au moyen du pinène: Henry E. ARMSTRONG (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1397). — L'auteur, considérant que le chlorhydrate préparé au moyen du pinène doit plutôt être considéré comme un dérivé du camphène, puisqu'il donne naissance à cet hydrocarbure par l'action du sodium, propose de le nommer chlorocamphyrène.

A l'instigation de l'auteur, W. S. Gilles et F. F. Renwick ont oxydé le chlorocamphyrène par l'acide nitrique et ont obtenu un nouvel acide cétonique, l'acide cétopinique.

Il importe de faire cette oxydation à une température aussi voisine que possible de 20°, car vers 30 ou 40° il se produit de l'acide oxalique.

Les proportions à employer sont 1 partie de chlorocamphyrène pour 5 parties d'acide nitrique fort. Après quarante-huit heures, la solution acide est versée dans plusieurs fois son volume d'eau et neutralisée au moyen de la craie. On concentre; on recueille le sel de calcium et on le traite par l'alcool pour enlever le nitrate de calcium. On met l'acide en liberté en traitant le sel de calcium par l'acide oxalique. On obtient ainsi 40 à 45 0/0 du chlorocamphyrène employé.

L'acide cétopinique $C^{10}H^{14}O^3$ cristallise dans l'eau en plaques incolores fusibles à 234° (non corr.), mais il fond au-dessous de 100° quand il est en contact avec l'eau. Il est très soluble dans la plupart des solvants organiques, peu soluble dans l'eau et dans la ligroïne. Il est optiquement inactif.

Son éther méthylque fond à 28° et se dissout dans tous les solvants usuels, l'eau exceptée.

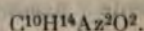
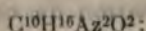
Les sels de baryum et de calcium sont faiblement solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

L'acide cétopinique fournit une hydrazone fusible à 146°, soluble dans une solution de carbonate de sodium, et une oxime fusible à 216°, presque insoluble dans l'eau et la ligroïne, mais soluble dans les solvants usuels.

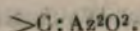
Le brome est sans action sur cet acide.

A. VALEUR.

Action de l'acide nitreux sur l'oxime camphorique; Angelo ANGELI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 29). — L'auteur, dans un précédent travail avec Rimini, a montré la formation de deux nouveaux dérivés du camphre, le pernitrosocamphre et la pernitroso-camphénone de la formule suivante :

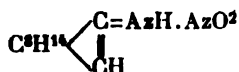


Ces dérivés se forment par l'action de l'acide nitreux sur les oximes du camphre et de la camphénone. L'auteur avait admis jusqu'alors que la nouvelle substance devait contenir le groupe AzO uni à l'un des atomes de carbone suivant le schéma :



Dans un travail paru récemment, Tiemann décrit la même subs-

tance, à laquelle il attribue la formule développée :

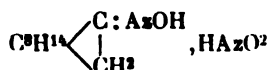


l'appelant camphénylnitramine.

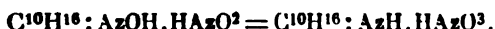
Tiemann la prépare en faisant passer un courant d'acide nitreux dans une solution étherée de camphoroxime ; il se sépare tout d'abord un composé qu'il appelle nitrate de camphorimine :



et par évaporation du solvant il reste une substance que ce chimiste nomme camphénylnitramine et qui diffère de la substance précédente par une molécule d'eau en moins. D'après Tiemann l'action de l'acide nitreux sur l'oxime camphorique peut être exprimée par l'équation suivante :



il se formerait tout d'abord le nitrite qui bientôt se transformerait pour donner le nitrate de camphorimine isomère :



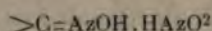
Ce serait, d'après Tiemann, ce nitrate qui, après élimination d'eau, formerait la nitramine. Dans le cas particulier, cette déshydratation serait effectuée par l'acide acétique glacial qui agirait comme déshydratant.

L'auteur n'admet pas les hypothèses de Tiemann, car il a trouvé que le pernitrosocamphre se forme au moyen de l'oxime camphorique, même en opérant en solution très diluée. Il suffit de dissoudre quelques grammes d'oxime camphorique dans quelques centimètres cubes d'acide acétique et de verser la solution obtenue dans un demi-litre d'eau, puis d'ajouter un peu de nitrite de soude, pour avoir au bout de quelque temps un rendement presque quantitatif en pernitrosocamphre. Il est clair que, dans ce cas, d'après Tiemann, on devrait obtenir une solution de nitrate de camphorimine.

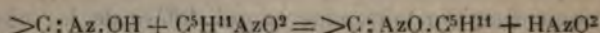
On obtient encore la même substance si, au lieu du nitrite de soude, on emploie le nitrite d'amyle. Dans ce but, on dissout l'oxime camphorique dans le nitrite d'amyle, ou bien on ajoute le nitrite d'amyle à la solution étherée de l'oxime camphorique. Au

bout d'un temps très court, il se sépare des petites aiguilles blanches de nitrate d'imine camphorique, tandis que dans la solution, il reste le pernitrosocamphre. Cette méthode est même plus commode pour préparer le nitrate en question.

En faisant la réaction avec le nitrite d'amyle, l'auteur ne peut admettre qu'il y ait formation en premier lieu du nitrite de l'oxime :



car dans cette réaction il n'y a pas d'acide nitreux libre, à moins que l'on admette qu'il y ait un échange partiel entre l'oxime et le nitrite d'amyle avec formation d'acide nitreux libre :



ou qu'il y ait réaction entre l'acide nitreux et l'éther de l'oxime camphorique. Mais cette dernière supposition n'a aucune probabilité, car l'auteur a trouvé que l'acide nitreux ne réagit pas sur l'éther de l'oxime camphorique dans de telles conditions.

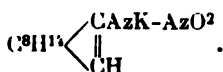
L'auteur a même trouvé que le nitrite d'amyle réagit sur l'oxime camphorique, même en présence d'alcali.

Si l'on ajoute à la solution dans l'alcool absolu d'une molécule d'oxime camphorique, une solution alcoolique de 1 atome de sodium, puis que l'on ajoute au mélange bien refroidi 1 molécule de nitrite d'amyle et que l'on laisse reposer quelques jours, on voit qu'en traitant par l'eau et extrayant par l'éther, la solution aqueuse saturée par un courant d'acide carbonique laisse déposer des gouttes huileuses qui font prise, et ne sont autre chose que des grands cristaux de pernitrosocamphre. Ce mode de formation en présence d'alcali, semble à l'auteur, exclure l'hypothèse de Tiemann, selon laquelle il est nécessaire d'avoir la présence d'acide nitreux libre.

En outre, toujours d'après Tiemann, il devrait être facile de transformer le nitrate d'imine camphorique dans l'anhydride correspondant. L'auteur a tenté quelques recherches dans cette direction, mais sans succès. On peut même faire cristalliser le nitrate en question dans l'anhydride acétique sans amener une déshydratation, et l'on sait, d'après Bamberger, que l'acide acétique anhydre se prête très bien à la transformation des nitrates en nitramines. En outre, la soi-disant nitramine n'en possède pas les caractères génériques; par réduction, elle devrait donner une hydrazine, ce qui n'est pas le cas. De même, par l'action de l'acide sulfurique concentré, on n'observe pas le plus petit dégagement d'acide

nitrique, ce qui est une réaction caractéristique pour cette classe de composés, pour les nitramines et les nitramides (réaction de Thiele et Lachmann).

Dans son travail précédent, l'auteur a indiqué que cette substance est insoluble dans les alcalis aqueux, ce qui est confirmé par Tiemann, mais ce dernier a trouvé que l'alcoolate de potasse donne un sel de la composition suivante :



Les propriétés explosives de ce sel parlent en faveur de cette formule, mais il est vrai qu'il y a d'autres sels organiques contenant de l'azote qui, eux aussi, sont explosifs.

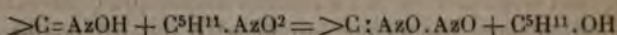
Le sel préparé selon les indications de Tiemann est de couleur jaune clair et se dissout dans l'eau en jaune; si on acidifie avec précaution et que l'on filtre rapidement, on obtient un composé qui est jaune aussi, mais qui a un autre point de fusion que le composé primitif. Cette nouvelle substance, récemment préparée, se dissout facilement dans les alcalis aqueux, tandis que la substance primitive y est insoluble. La substance qui montre tout d'abord un point de fusion de 57°, au bout d'un certain temps, devient incolore, pour ne plus fondre qu'à 43°.

L'auteur croit, d'après les réactions de cette nouvelle substance, que le composé potassique décrit par Tiemann n'est pas un véritable sel, mais est plutôt un produit de l'action de la potasse caustique ou de l'alcoolate alcalin, un produit d'addition. Le produit qui fond à 57° et qui s'obtient par acidification du sel en solution aqueuse, très probablement un hydrate, perd de l'eau à l'air pour se transformer dans le composé primitif. Cet hydrate serait le produit soluble dans les alcalis dilués.

En outre, d'après la formule de Tiemann, la substance est représentée comme non saturée, ce qui est peu probable, car elle reste inaltérée par le permanganate et l'on sait que tous les composés non saturés sont plus ou moins altérés par le permanganate. L'auteur a encore déterminé le poids moléculaire de la substance en solution benzénique; les résultats obtenus sont presque théoriques, ce qui a une certaine valeur, car on sait que les substances qui contiennent un atome d'hydrogène à fonctions acides donnent des valeurs anormales en solution benzénique.

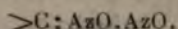
La formation de ce dérivé par l'action du nitrite d'amyle sur l'oxime du camphre rappelle jusqu'à un certain point la formation

des éthers nitreux par l'action du nitrite d'amyle sur quelques alcools. L'auteur suppose qu'il se forme tout d'abord la réaction suivante :

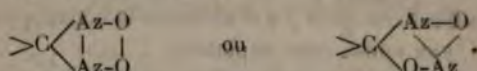


comme premier produit, il se formerait l'éther nitreux de la camphoroxime.

En tous cas, quelle que soit la constitution du groupement



il serait possible qu'il eût une des constitutions suivantes :



L'auteur n'admet pas l'hypothèse de Tiemann et croit que ces nouveaux composés appartiennent à une nouvelle série de dérivés organiques.

G. F. JAUBERT.

Action de l'acide nitreux sur l'oxime camphorique ; Angelo ANGELI et E. RIMINI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 34). — *Préparation de l'oxime camphorique.* — On mélange dans un ballon de 4 à 5 litres 175 ou 200 grammes de camphre, 600 centimètres cubes d'alcool ordinaire, 100 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine et 140 grammes de soude caustique en bâtons. On commence à chauffer lentement au bain-marie, car la réaction est assez vive.

Après une ébullition de quatre à cinq heures, on chasse la plus grande partie de l'alcool et on ajoute quelques litres d'eau. La plus grande partie de l'oxime formée se sépare aussitôt ; on la filtre à la trompe. L'eau-mère est additionnée de quelques gouttes d'orangé de méthyle et on neutralise exactement avec de l'acide chlorhydrique ; il se précipite une nouvelle quantité d'oxime.

L'oxime camphorique obtenue par ce procédé est presque pure, elle ne nécessite qu'une cristallisation de l'éther de pétrole. L'oxime présente les caractères décrits par Auwers, mais présente un point de fusion un peu plus élevé, le même qu'indique Bredt.

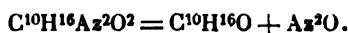
Pernitrosocamphre. — On dissout 75 grammes d'oxime camphorique dans 300 centimètres cubes d'acide chlorhydrique dilué (1 vol. d'acide, de densité 1,19, dans 2 vol. d'eau), et au liquide obtenu on ajoute peu à peu une solution aqueuse et concentrée de 35 grammes de nitrite de soude. S'il est nécessaire, on refroidit

avec de l'eau et on agite jusqu'à ce que la partie huileuse qui se sépare à la surface du liquide ait pris une couleur verte.

Le produit obtenu se solidifie bientôt, on le fait cristalliser de l'alcool dans lequel il est très soluble à chaud et duquel il se sépare par refroidissement en grands cristaux incolores qui possèdent une odeur particulière. Ils fondent à 43°.

Action de l'acide sulfurique concentré sur le pernitrosocamphre.

— *Isocamphre.* — Dans cette réaction, le composé perd nettement 1 molécule de protoxyde d'azote et se transforme en une cétone liquide et non saturée, isomère du camphre. La réaction peut être exprimée par l'équation suivante :



On prend 10 grammes de pernitrosocamphre pur et finement pulvérisé et on les fait tomber peu à peu dans 120 grammes d'acide sulfurique concentré et on maintient le tout à 0° en refroidissant avec de la glace.

La réaction est accompagnée d'un dégagement tumultueux de protoxyde d'azote ; quand ce dernier a cessé, on verse le tout sur de la glace et il se sépare un liquide dense que l'on isole par des extractions répétées avec de l'éther. Par évaporation du solvant, il reste une huile que l'on soumet à la distillation avec les vapeurs d'eau. Il passe un liquide peu coloré que l'on purifie en le distillant dans le vide ; on prend la partie qui distille entre 95 et 105° sous une pression de 20 à 30 millimètres de mercure. En distillant de petites quantités à la fois, on peut aussi distiller à la pression ordinaire ; le liquide bout à la température de 216°.

Le produit pur se présente sous forme d'une huile de couleur jaune clair, douée d'une odeur caractéristique. Il s'altère un peu à l'air et aussi par l'action des alcalis qui le résinifient.

En solution alcoolique, il décolore immédiatement le permanganate de potasse, aussi est-il, sans nul doute, un composé non saturé. En solution alcaline, il ne se condense pas avec l'aldéhyde benzoïque ; il ne donne pas de produit de condensation avec l'éther formique en présence d'éthylate de soude. Il ne donne pas de produits d'addition avec le brome en solution acétique, ni avec l'acide bromhydrique. Il additionne par contre avec la plus grande facilité le chlorure de nitrosyle. L'hydroxylamine donne l'oxime correspondante.

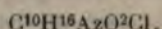
A une solution de 15 grammes d'isocamphre dans l'alcool, on ajoute 7 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine et 15 grammes de soude caustique. Au bout d'une demi-heure d'ébullition, on

distille la plus grande partie de l'alcool et on ajoute de l'eau au résidu, puis on acidifie par l'acide acétique. L'oxime se sépare bientôt, on la fait cristalliser dans l'éther de pétrole.

Le produit pur fond vers 106° ; il se dissout sans altération dans l'acide sulfurique concentré et froid, par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué (20 0/0), il se scinde facilement en ses constituants et régénère l'isocamphre à l'état pur. Traité par de l'acétate de semi-carbazide en solution alcoolique, l'isocamphre donne facilement la semi-carbazone que l'on fait cristalliser dans le benzène, dans lequel elle est très peu soluble ; elle fond vers 215° .

Bisnitrosochlorure de l'isocamphre. — La formation de ce dérivé est importante en ce sens qu'elle démontre l'existence d'une double liaison dans la molécule de l'isocamphre. L'isocamphre employé dans ces recherches a été purifié en en faisant l'oxime, puis en régénérant l'isocamphre.

Pour préparer cette nouvelle substance, on fait tomber goutte à goutte et à intervalles du chlorure d'acétyle sur un mélange de 4 grammes d'isocamphre et 3 grammes de nitrite d'amyle ; on a soin de refroidir avec de la glace. Au bout de peu de temps, le liquide coloré en vert laisse séparer des cristaux blancs que l'on recueille sur un filtre et que l'on lave avec de l'alcool et de l'éther. Le produit obtenu fond vers $120-121^{\circ}$ avec dégagement de gaz. Il correspond à la formule



Il est probable que ce nouveau composé appartient à la classe de dérivés que Baeyer appelle bisnitrosochlorures ; aussi sa formule doit-elle être doublée.

Réduction de l'isocamphre. — 1^o *Tétrahydroisocamphre.* — L'auteur, pour établir si l'isocamphre est un dérivé du paracymène, c'est-à-dire s'il possède un noyau fondamental d'atomes de carbone identique à celui du tétrahydrocarime ou de la menthone, en a étudié les produits de réduction. Le moyen de réduction employé a toujours été le sodium en solution alcoolique.

A 9 grammes de sodium contenus dans un petit ballon, on ajoute 3 grammes d'isocamphre dissous dans 60 grammes d'alcool. La réaction est très rapide ; aussitôt terminée, on ajoute de l'eau et on distille dans un courant de vapeur. On obtient ainsi une huile qui contient encore une petite quantité de produits non saturés, car elle décolore la solution de permanganate. Pour éliminer ces impuretés, on l'agite avec une solution de permanganate à 2 0/0 jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus décoloré ; l'oxyde de manganèse

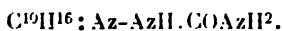
formé est dissous par l'adjonction de bisulfite de soude et d'un peu d'acide sulfurique ; on extrait ensuite par l'éther et on distille dans le vide.

On obtient ainsi un liquide plutôt dense, incolore, qui possède une odeur agréable, rappelant celle de la lavande et celle du thym. Il se décompose en grande partie si on cherche à le distiller à la pression ordinaire ; dans ce cas, il se forme un corps liquide qui possède une forte odeur d'hydrocarbure.

2° Dihydroisocamphre. — Le groupe alcoolique secondaire contenu dans le tétrahydrocamphre peut facilement être transformé en groupe cétonique ; dans ce but, on emploie le mélange chromique dont Beckmann s'est servi pour oxyder le menthol en menthone (*Liebig's Annalen*, p. 250-325).

On ajoute à 1 gramme de tétrahydrocamphre, purifié comme il a été dit, 9 grammes du mélange chromique, chauffé à 30° ; le liquide prend bientôt une couleur brune et, en chauffant davantage, il se sépare un produit d'addition solide ; en chauffant au bain-marie, il se sépare une huile que l'on extrait à l'éther ; les extraits éthérés sont lavés avec de l'eau, puis avec du carbonate de soude. Par évaporation de l'éther, il reste un liquide incolore et mobile qui possède une agréable odeur de fruits.

Ce nouveau composé est de nature cétonique. Les auteurs l'ont transformé pour le purifier en la semi-carbazone correspondante en traitant la solution alcoolique par une solution aqueuse d'acétate de semi-carbazide. On obtient ainsi un composé blanc, formé de petites aiguilles qui, après cristallisation dans le benzène, fondent à 162°. Elles correspondent à la formule



Si l'on traite la semi-carbazone par de l'acide sulfurique dilué, on met facilement en liberté le dihydroisocamphre, sous forme d'un liquide incolore qui possède une odeur caractéristique et qui, à la pression ordinaire, bout à 203°.

L'isocamphre, comme nous l'avons dit, décompose le permanganate de potasse et ne donne pas de dérivé bisulfitique. Le dérivé dihydro, par contre, donne avec le bisulfite de soude additionné de quelques gouttes d'alcool, un précipité blanc cristallin ; il ne décolore pas le permanganate. Cette dernière réaction fait supposer que l'isocamphre contient une double liaison, c'est-à-dire est un composé non saturé.

Le dérivé dihydro ne se condense pas avec l'aldéhyde benzoïque en solution alcaline. D'après ces différentes propriétés, il est donc

assez probable que le dihydroisocamphre n'est identique avec aucun des composés cétoniques connus. Il en est naturellement de même pour l'isocamphre.

Oxydation de l'isocamphre. — Que l'on emploie pour l'oxydation le permanganate en solution alcaline ou acide, ou l'acide nitrique, ou le bichromate de potasse, on arrive toujours au même résultat; le meilleur rendement est obtenu au moyen du permanganate en solution alcaline.

On met l'isocamphre en suspension dans l'eau, puis, après avoir ajouté quelques gouttes de potasse, on verse en trois fois une solution de permanganate à 3 0/0, jusqu'à ce que la couleur de ce dernier ne disparaisse plus par le repos. Si l'on dépasse ce point, on enlève l'excès de permanganate par du bisulfite de soude, puis on filtre le liquide presque incolore et on l'évapore à un petit volume. On acidifie alors avec de l'acide sulfurique dilué et on extrait par l'éther. Par évaporation de l'éther, on obtient un sirop dense qui bientôt se prend en une masse cristalline qui possède une forte odeur d'acide acétique. Le produit est purifié par cristallisations dans l'eau bouillante; on obtient ainsi des cristaux blancs fusibles à 96°, qui possèdent la constitution suivante :



Ce nouvel acide est sans doute bibasique, la détermination de sa conductibilité électrique a donné les résultats suivants :

$$\mu x = 351.$$

v.	μ .	100 m.	100 K.
20.....	11,02	3,14	0,00500
40.....	15,74	4,48	0,00526
80.....	22,10	6,30	0,00530
160.....	30,80	8,78	0,00528
320.....	42,60	12,14	0,00525

$$K = 0,00525.$$

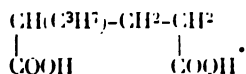
Le nombre trouvé pour K représente exactement la valeur caractéristique que donnent les acides glutariques. Ce nouvel acide, de même que les acides glutariques, a la propriété de perdre 1 molécule d'eau pour donner l'anhydride $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}_2$.

anhydride $C^8H^{12}O^3$. — Pour préparer cette substance, on dissout un excès de chlorure d'acétyle l'acide nommé ci-dessus porte à l'ébullition pendant une heure environ, puis on met dans un dessiccateur à chaux où l'on fait le vide. Par évaporation du solvant, il reste une masse cristalline que l'on purifie par cristallisation d'un mélange de ligroïne et de benzène. On obtient de cette façon des aiguilles soyeuses fusibles à 60° et qui correspondent à la formule $C^8H^{12}O^3$, c'est-à-dire représentent l'acide avec moins 1 molécule d'eau. Cet acide bibasique se transforme en anhydride par une longue ébullition avec du chlorure d'acétyle. Le nouvel acide est très stable et présente une grande résistance à l'action des agents les plus énergiques.

Préparation de l'acide $C^8H^{14}O^4$. — Cet acide est très difficilement oxydable par les moyens oxydants les plus énergiques. On chauffe douze heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange de 1 gramme de l'acide, de 5 grammes d'acide oxalique, de 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et d'un volume d'ammoniaque d'eau. Au bout de ce temps, le liquide est devenu vert et, au moyen d'une douzaine d'extractions à l'éther, on en isole une substance blanche très peu soluble dans ce solvant et que l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'éther. On obtient ainsi de grands prismes qui sont fusibles à 185° et correspondent à la formule suivante :



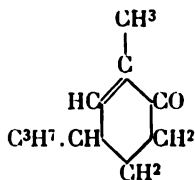
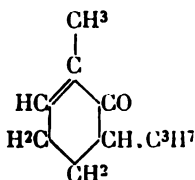
Comme on le voit, le point de fusion coïncide avec celui de l'acide succinique, dont il présente, du reste, toutes les propriétés. Il est probable que l'acide obtenu par l'oxydation de l'isocamphre est l'acide glutarique, mais dont les propriétés diffèrent de celles des autres connus ; sa constitution probable est la suivante :



Il est encore à établir si, dans cette formule, il existe un radical propylique ou propylique normal. Les auteurs ont tenté, mais sans résultat, la synthèse de cet acide glutarique ; ils continuent leurs recherches.

Il est très probable aux auteurs que l'isocamphre est un

dérivé du métacymène et que, des deux formules suivantes, la première est la plus probable :



G. F. JAUBERT.

Action de l'acide nitreux sur l'oxime camphorique ; Angelo ANGELI et E. RIMINI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 45). — *Bromopernitrosocamphre* $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{BrAz}^2\text{O}^2$. — En faisant agir directement le brome sur le pernitrosocamphre, il y a décomposition violente avec dégagement gazeux et on ne peut isoler aucun des produits formés. On obtient un dérivé monobromé en dissolvant le pernitrosocamphre dans une solution bien refroidie d'acide bromhydrique dans de l'acide acétique glacial ; on ajoute ensuite la quantité calculée de brome et, au bout de peu de temps, il se sépare une masse blanche que l'on purifie par des cristallisations de l'éther de pétrole. On obtient ainsi de longues aiguilles brillantes incolores, fusibles à 114° et qui correspondent à la formule



Si on traite cette substance par des alcalis, elle subit une transposition et se transforme en isobromopernitrosocamphre.

Isobromopernitrosocamphre $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{BrAz}^2\text{O}^2$. — Ce dérivé s'obtient facilement en dissolvant le pernitrosocamphre bromé dans une solution diluée de potasse ou de soude. Après quelques minutes, on dilue avec de l'eau et on acidifie avec de l'acide acétique ou on fait passer un courant d'acide carbonique. Il se sépare une substance que l'on lave avec de l'eau et que l'on fait cristalliser de la ligroïne ou de l'alcool. On obtient ainsi de grands cristaux parfaitement incolores, fusibles à 67° ; ils répondent à la formule



Le bromopernitrosocamphre et l'isobromopernitrosocamphre, traités par de l'acide sulfurique concentré, perdent 1 molécule de protoxyde d'azote et 1 molécule d'acide bromhydrique. Le dérivé iso donne plus facilement cette réaction. Dans ce but, on ajoute

l'isobromopernitrosocamphre bien pulvérisé à de l'acide sulfurique concentré que l'on refroidit avec de la glace. Il y a aussitôt un fort dégagement de protoxyde d'azote que l'on reconnaît à la propriété d'enflammer un morceau de sapin présentant un point en ignition ; on remarque en même temps les fumées blanches de l'acide bromhydrique. La réaction terminée, on verse le tout sur de la glace et il se sépare un produit solide qu'on lave avec de l'eau, sèche dans le vide et fait cristalliser de l'éther de pétrole. On obtient ainsi de grands cristaux légèrement colorés en jaune, présentant une odeur agréable, et fusibles à 92° ; ils possèdent la formule suivante :



Les auteurs nomment cette nouvelle substance : isocamphénone.

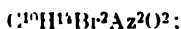
Isocamphénone. — Sa formation peut être expliquée par l'équation suivante :



Le nom de camphénone, selon la nomenclature de Baeyer, a été proposé par Angeli pour désigner la substance isomère que l'on obtient de la monocétazocamphadione par élimination de 2 atomes d'azote.

La nouvelle substance est de nature cétonique, car, avec l'hydroxylamine, elle donne une oxime fusible à 170° . Par réduction avec le sodium en solution alcoolique, on obtient un produit qui possède la même odeur que le tétrahydroisocamphre. Cette substance diffère de l'isocamphre en ce qu'elle contient une double liaison de plus ; c'est un produit très altérable à l'air qui le résinifie.

Bibromopernitrosocamphre. — Cette substance s'obtient facilement en additionnant du brome à la pernitosocamphénone

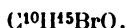


dans ce but, on traite une solution chloroformique de camphénone avec une solution chloroformique de la quantité calculée de brome, on laisse reposer environ une journée, puis on chasse le chloroforme. On fait cristalliser le résidu dans la ligroïne ; on obtient ainsi de grands cristaux blancs fusibles à 133° ; ils correspondent à la formule



La camphénone, par addition d'acide bromhydrique, donne un nouveau bromocamphre.

Bromocamphre. — Cette substance se prépare en employant une solution d'acide bromhydrique gazeux dans de l'acide acétique glacial ; on ajoute la camphénone et, au bout de quelques jours seulement, la réaction est terminée ; on verse alors le liquide acide dans de l'eau et il se sépare une masse solide qu'on lave à l'eau et fait cristalliser dans la ligroïne. On obtient ainsi de belles aiguilles brillantes ressemblant beaucoup au bromocamphre ordinaire ; elles sont fusibles à 114° et correspondent à la formule suivante :



Cette substance est très stable vis-à-vis des réactifs acides, mais les alcalis la transforment de nouveau en camphénone avec perte d'acide bromhydrique. La camphénone régénérée est absolument pure. Ce nouveau bromocamphre, traité par de l'hydroxylamine en présence d'alcali, donne la camphénonoxime.

Bibromocamphre. — On traite la camphénone dissoute dans le chloroforme ou dans le sulfure de carbone par 1 molécule de brome. Il se sépare tout d'abord un précipité rouge cristallin qui se redissout bientôt ; au bout de quelques heures, on chasse le solvant et on dissout le résidu dans de l'éther de pétrole qui, par évaporation très lente, laisse déposer des cristaux que l'on purifie par une recristallisation dans l'alcool. Ces cristaux possèdent la constitution suivante :



et sont fusibles à 58-59° ; ils présentent donc un point de fusion très voisin de celui du bibromocamphre ordinaire, qui est fusible à 61-62°. La différence caractéristique est la façon dont ils se comportent avec la potassum alcoolique. Pendant que le bromocamphre ordinaire se colore en jaune sous l'action de ce réactif et laisse déposer du bromure de potassium avec formation de monobromocamphre, le nouveau bromocamphre sépare immédiatement la moitié de son brome à l'état de bromure de potassium et il se forme la bromocamphénone.

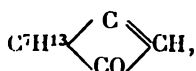
Bromocamphénone. — Pour obtenir cette substance, on traite une solution alcoolique du nouveau bromocamphre avec un excès d'une solution alcoolique de potasse caustique ; il se sépare aussitôt du bromure de potassium et, par adjonction d'eau, il se forme un précipité cristallin que l'on purifie par cristallisation dans l'éther de

pétrole. On obtient ainsi de grands cristaux incolores fusibles à 70° et qui correspondent à la formule suivante :

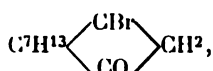


Cette substance possède un pouvoir de cristallisation remarquable.

Si l'on admet que, dans toutes ces réactions, le noyau même du camphre reste inaltéré, on peut représenter la constitution de ces dérivés bromés par les formules développées suivantes :



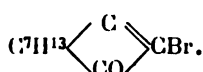
Camphénone.



Bromocamphre, fusible à 111°.



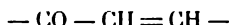
Bibromocamphre, fusible à 59°.



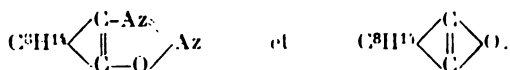
Bromocamphénone, fusible à 70°.

L'auteur examine ensuite un travail d'Ossian Aschau sur la constitution du camphre : *Structur und stereochemischen Studien in der Camphergruppe* ; Helsingfors, 1895.

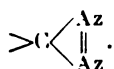
Dans ce travail, l'auteur admet comme expérimentalement démontré que le camphre contient la chaîne



Il serait possible pourtant que la monocétazocamphadione et la camphénone aient les formules suivantes :

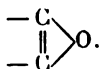


La monocétazocamphadione possède tous les caractères et toutes les réactions des dérivés diazoïques aliphatiques, dans lesquels, comme Carius l'a démontré et comme on l'admet aujourd'hui, le groupe suivant est contenu :



D'après la formule d'Aschan, la monocétazocamphadione devrait présenter les caractères des diazoxydes de Bamberger. La camphénone, composé saturé, possède tous les caractères d'une cétone ;

elle donne une oxime, la pernitrosocamphénone, et, d'après Aschan, devrait avoir la formule suivante :



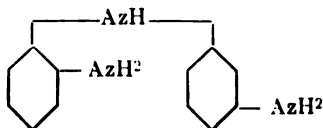
L'auteur montre, en outre, qu'il n'y a pas d'analogie entre les dérivés bromés de la camphénone et ceux du camphre ; ainsi, le bibromocamphre décrit dans ce travail est une substance blanche très stable, tandis que le bibromure de camphre se présente sous forme d'une poudre rouge instable et qui perd son brome à l'air.

G. F. JAUBERT.

Préparation de phénazines ; O. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1873). — L'auteur a déjà démontré que l'orthoaminodiphénylamine, par distillation sur de l'oxyde de plomb, se transforme en phénazine. Lewy a transformé de même l'orthoaminophényltolylamine en toluphénazine fusible à 177°, identique à celle obtenue par condensation de la pyrocatechine et de l'orthotoluylnediamine. L'orthoaminophényltolylamine a été préparée par réduction de la nitrophényltoluidine de Schoepff, au moyen du sulfure d'ammonium en solution alcoolique, en tube scellé, à la température de 120°.

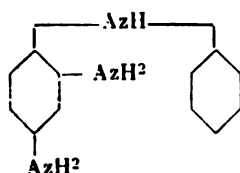
Cette base cristallise de la ligroïne en petits cristaux tabulaires fusibles à 76-77°. Avec le chlorure ferrique, ils donnent une couleur rouge. L'orthoaminophénylparatolylamine est très stable vis-à-vis de l'oxyde de plomb ; pour la transformer en azine, il ne suffit pas de la distiller simplement sur de l'oxyde de plomb, car l'amine distille sans décomposition ; il est nécessaire de faire passer ses vapeurs sur une couche de bioxyde de plomb chauffé au rouge. La masse butyreuse qui distille est traitée par un courant de vapeur d'eau, de façon à entraîner la toluphénazine, qui a été caractérisée par toutes ses réactions.

p.-Aminophénazine. — Ce produit, qui a été préparé il y a déjà longtemps par l'auteur, en collaboration avec Ed. Hepp, a été récemment obtenu par Nietzki et Bauer, en oxydant la diaminodiphénylamine de la formule suivante :



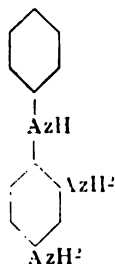
Il n'a pas été possible à ces auteurs d'arriver à préparer cette aminophénazine au moyen de la diaminodiphénylamine qui contient

les deux groupes amino dans le même noyau. Cette diaminodiphénylamine possède la constitution suivante :



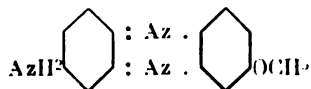
Ceci parut si anormal à Nietzki qu'à la fin de son travail il dit expressément : « Il y a formation d'azine quand, dans les deux noyaux, il y a une position ortho et une position para d'occupées, etc. ; si le noyau n'est pas substitué ou substitué en méta, comme c'est le cas pour la diamidodiphénylamine (préparée au moyen du dinitrobromobenzène 1 : 2 : 4.), il n'y a formation ni d'amine ni d'azine. »

Ce fait n'est pas exact si l'on emploie comme moyen d'oxydation le procédé indiqué par l'auteur et Heiler. Si on mélange 1 partie de diaminodiphénylamine de la constitution suivante :



avec 10 parties de bioxyde de plomb et que l'on vienne à chauffer ce mélange à feu nu, il se développe une vapeur rouge que l'on peut condenser dans un grand ballon. Le sublimé après cristallisation dans l'alcool a été identifié avec la monamine obtenue au moyen de la diaminophénazine. Les deux produits fondent à la même température : 274°.

p.-Aminométhoxyphénazine symétrique

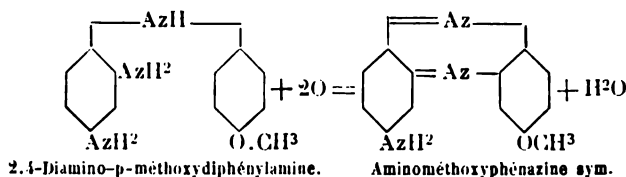


— Cette substance a été préparée par le même procédé au moyen de la dinitroparaméthoxydiphénylamine.

Si l'on chauffe 1 molécule de bromodinitrobenzène avec 2 molécules de p.-anisidine en présence d'alcool, il se dépose bientôt des cristaux rouges du dérivé nitré ; on peut faire cristalliser ce dernier d'un mélange de benzène et d'alcool, d'où on l'obtient sous forme de gros prismes fusibles à 141°. Le corps nitré a été réduit en solution alcoolique au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique ; pour une portion de 10 grammes, il faut environ dix minutes. Après le refroidissement, il cristallise un sel double d'étain que l'on décompose avec de la soude caustique et dont on extrait la base par l'éther. L'extrait éthéré, après dessiccation sur de la potasse caustique, laisse déposer par concentration la nouvelle base.

Elle se présente sous forme de petits cristaux tabulaires qui se colorent légèrement à l'air, elle est assez soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, difficilement soluble dans le benzène et dans l'éther et presque insoluble dans la ligroïne, elle fond à 118-120°. La solution aqueuse de son chlorhydrate donne par addition de chlorure ferrique une coloration rouge.

Pour transformer cette nouvelle base en para-aminométhoxyphénazine symétrique, on la chauffe avec 10 parties de bioxyde de plomb, on condense les vapeurs rouges qui se dégagent et on fait cristalliser le sublimé soit dans l'eau bouillante, soit dans l'alcool dilué. On obtient ainsi la para-aminométhoxyphénazine sous forme de petits cristaux rougeâtres fusibles à 216-217°.



Cette nouvelle base donne des sels colorés en orange. Elle est l'éther méthylique de l'amino-oxyphénazine de Nietzki et Simon.

G. F. JAUBERT.

Sur l'acide camphorique ; W. NOYES (*J. ch. G.*, t. 29, p. 2826. — D'après la formule que Tiemann donne à l'acide camphorique, l'acide dihydro-amino campholytique et son isomère l'acide aminolauronique, possèderaient l'un et l'autre un carboxyle secondaire $\text{H} \overset{|}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CO}^2\text{H}$; ils devraient par suite se comporter de même à l'éthérification. L'expérience a montré cependant que dans les mêmes conditions et le même temps, l'acide dihydroamino-campho-

lytique était dix fois plus étherifié que l'acide aminolauronique. Il semble donc que le carboxyle de l'acide campholytique soit secondaire, tandis que celui de l'acide aminolauronique est tertiaire. L'auteur a d'ailleurs montré d'autre part (*D. ch. G.*, t. 28, p. 548) que l'hydroxyle de l'acide dihydrohydroxycampholytique est tertiaire.

L'éther éthylique de l'acide aminolauronique traité par l'acide nitreux fournit l'éther de l'acide isolauronolique et l'*acide hydroxylauronique*. Ce dernier constitue un liquide épais, assez peu soluble dans l'eau.

Le *sel de cuivre* est une poudre très peu soluble et contient $(C_9H_{13}O_3)_2Cu + H_2O$.

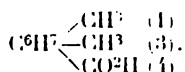
L'*acide hydroxylauronique* est oxydé facilement par le mélange chromique avec formation d'une acétone et dégagement d'acide carbonique.

C'est donc un acide β hydroxylé qui est transformé en acide β cétonique.

Ces diverses expériences montrent que le carboxyle de l'acide hydroxylauronique tient la place de l'hydroxyle de l'acide dihydrohydroxycampholytique et réciproquement ; de plus, la formation de l'acide β cétonique indique que l'un et l'autre sont liés à des atomes de carbone contigus. Il en résulte que l'hydroxyle de ces deux acides remplaçant un des carboxyles de l'acide camphorique, les deux carboxyles de cet acide sont liés à deux atomes de carbone contigus et que cet acide est un dérivé de l'acide succinique et non pas un dérivé de l'acide glutarique comme le veut Tiemann.

L'acide *cis*-campholytique est un acide $\alpha \beta$ non saturé qui se réduit aisément par le sodium et l'alcool amylique à l'état d'acide *dihydro-cis-campholytique*, d'où l'on a aisément obtenu l'acide α bromé.

Si la formule d'Armstrong-Wallach était exacte, l'acide *cis*-campholytique serait un acide Δ^1 tétrahydroxylénecarbonique



L'auteur a réduit l'acide xylénecarbonique correspondant et a préparé l'acide α bromé qui est différent du précédent et fond à 100° .

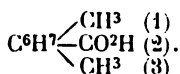
Cette formule n'est donc pas vérifiée.

L'amide de l'acide dihydrociscampholytique est transformée par l'hypobromite en une *amine* $C_9H_{15}AzH_2$ qui bout à $156^\circ,2$; $d_{20}^{20} = 0,8431$, que l'acide nitreux transforme en un mélange d'un

hydrocarbure, sans doute C^8H^{14} et d'un alcool secondaire $C^8H^{16}OH$. Celui-ci a été oxydé et son acétone transformée en une oxime qui a cristallisé dans l'alcool en aiguilles d'odeur voisine de celle de l'oxime du camphre et fondant à $112-113^\circ$.

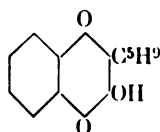
Kipping a trouvé $114-115^\circ$ pour l'oxime de la diméthyl (1,3) cyclohexanone (2) (*Chem. Soc.*, t. 67, p. 351) et Zelinsky (*D. ch. G.*, t. 28, p. 781) $104-105^\circ$. En la préparant d'autre manière, le point de fusion a été élevé à $120-122^\circ$; il est possible qu'il y ait là un mélange de stéréoisomères,

L'auteur se propose aussi de préparer l'acide Δ_1 tétrahydroxylène carbonique.



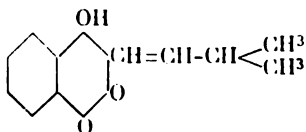
L. ROUVEAULT.

Constitution du lapachol et de ses dérivés (3^e partie). Structure de la chaîne amylénique; Samuel C. HOOKER (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1355). — Dans la formule donnée jusqu'ici au lapachol

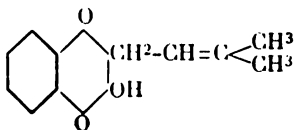


la constitution du groupe C^5H^9 était seule indéterminée. L'auteur s'est proposé d'établir la structure de cette chaîne.

Quand on chauffe, en solution acétique l'isovaléraldéhyde et le β -hydroxy- α -naphtoquinone, en présence d'acide chlorhydrique, on obtient un composé isomérique du lapachol, l'isolapachol. Comme, par réduction, ces deux corps ne donnent pas le même hydrolapachol, que toutes leurs réactions indiquent qu'ils possèdent un noyau hydronaphtoquinone, leur chaîne amylénique est nécessairement différente. L'auteur attribue à l'isolapachol la constitution :



et au lapachol ;



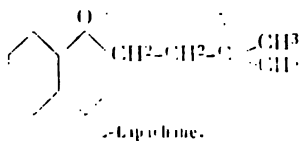
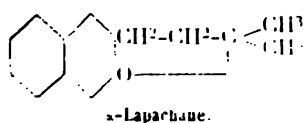
Cette formule ne s'accorde pas avec ce fait avancé par Paterno : le lapachol donne de l'isoamyl-naphtalène par réduction au ven du phosphore et de l'acide iodhydrique. L'auteur a répété l'expérience et trouvé que le produit de la réaction n'est pas carbure, mais bien un mélange de deux composés isomériques $H^{16}O$, identiques aux produits de réduction de l' α et de la β -achone. De plus, il a réussi à passer du lapachol à l'isolapachol réciproquement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La synthèse de l'iso- β -lapachol a été effectuée de la manière suivante : on chauffe au bain-marie 10 gr. d'hydroxynaphtoquinone avec 175 centimètres cubes d'acide acétique; on ajoute après dissolution 35 centimètres cubes d'isovaléralhyde et 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré. On chauffe de nouveau au bain-marie, puis on verse le produit dans une grande quantité d'eau. L'huile qui vient surnager à la surface cristallise presque aussitôt; on la fait recristalliser dans un peu d'alcool.

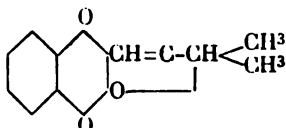
Le β -isolapachol se présente sous forme d'aiguilles rouges fusibles à 120° . Il se dissout dans la potasse et la soude en donnant des liqueurs pourpres. A l'état sec, ces sels sont d'un violet sombre. Il se dissout également dans les solvants organiques, son dérivé stylique $C^{15}H^{13}(OCOCH^3)_2O^2$ cristallise dans l'alcool en aiguilles fines fusibles à 74° .

La réduction de l'isolapachol a été effectuée comme l'indiquent Paterno (*Gazetta*, 1882, t. 12, p. 329) au moyen du phosphore et de l'acide iodhydrique. On obtient ainsi une huile qu'on entraîne avec la vapeur d'eau. On la combine à l'acide picrique, et l'on décompose le picrate formé par l'ammoniaque. On épuise à l'éther, on distille le résidu en recueillant ce qui passe vers 310° . Cette huile laisse déposer à la longue quelques cristaux fusibles à $112,5-113,5^\circ$ et qui furent trouvés identiques à l' α -lapachane, produit de réduction de l' α -lapachone. Elle est en majeure partie substituée par un liquide identique au β -lapachane, produit de réduction de la β -lapachone, caractérisé par son picrate, fusible à $3-111^\circ$.

Il en résulte qu'on doit attribuer à l' α et au β -lapachane les formules suivantes :



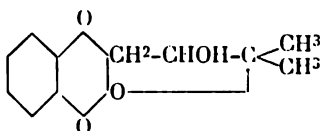
En chauffant le dihydroxyhydrolapachol en solution acétique, avec une petite quantité d'acide sulfurique, l'auteur a obtenu de l'isopropylfurfurane- α -naphtoquinone



et de l'acétoxy- α -lapachone fusible à 179°, 5.

Ces deux composés ont été séparés au moyen de l'alcool. L'isopropylfurfurane- α -naphtoquinone, qui se dépose le premier, cristallise en aiguilles jaunes et fond à 110°. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge cramoisi et l'eau en précipite le corps inaltéré.

L'acétoxy- α -lapachone, traitée par l'acide sulfurique dilué au quart, donne l'hydroxy- α -lapachone

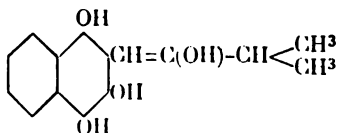


corps cristallisant en rosettes jaunes, fusibles à 187°; ce composé est converti en dihydroxy- β -lapachol par l'action des alcalis dilués. Chauffé avec de l'acide sulfurique dilué, il se convertit en isopropylfurfurane- α -naphtoquinone.

Ces diverses réactions établissent que, dans l'action de l'acide sulfurique sur le dihydroxyhydrolapachol, il se fait d'abord l' α -lapachone

Ce dernier composé, soumis à l'ébullition avec de la soude diluée, donne de l'hydroxyisolapachol, corps cristallisé en aiguilles jaunes, fusibles à 133°, 5-134°.

L'hydroxy-isolapachol, réduit par la poudre de zinc et l'acide acétique, se transforme en l'hydroquinone correspondante :

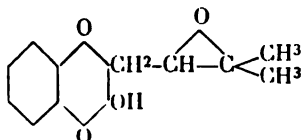


Celle-ci, oxydée par l'acide chromique en solution aqueuse, fournit l'isopropyl- β -naphtoquinone, qui, après plusieurs cristallisations

dans l'alcool, fond à 94-95°. L'isopropyl- β -naphtoquinone, se transforme partiellement en isopropyl- α -naphtoquinone par l'action de l'acide sulfurique concentré, et en hydroxyisolapachol par ébullition avec la soude diluée au 1/100°. Dissoute dans l'acide chlorhydrique concentré et chauffée à 75°, elle se transforme en son isomère α .

L'isopropylfurfurane- β -naphtoquinone donne, avec l'orthotolyl-ènediamine, une azine cristallisée en aiguilles jaunes, fusibles à 132° en se décomposant.

L'anhydrodihydroxyhydrolapachol



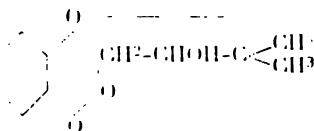
se forme en petite quantité dans la préparation de l'isopropyl-furfurane- α -naphtoquinone par l'action de l'acide sulfurique dilué au tiers sur le dihydroxyhydrolapachol. Le produit de la réaction est mis à digérer avec une solution alcaline faible qui enlève l'anhydrodihydroxyhydrolapachol. Ce composé cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 190°, 5-191°, solubles en rouge dans les alcalis d'où les acides les reprécipitent.

Conversion de l'iso- β -lapachol en isopropyl- β -naphtoquinone. — On fait réagir le brome en solution chloroformique sur l'iso- β -lapachol dissous dans le même solvant. On distille le chloroforme, et le résidu est repris par l'alcool. La liqueur alcoolique est évaporée à un faible volume; le résidu étendu d'eau laisse déposer une résine rouge qu'on chauffe doucement avec une solution alcaline au 1/100°. Il se dépose une substance qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool dilué, et qui n'est autre que l'isopropyl- β -naphtoquinone.

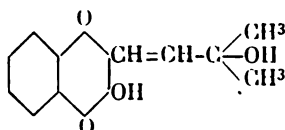
A. VALEUR.

Lomatiol (*Hydroxyisolapachol*); **Samuel C. HOOKER** (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1384). — Le lomatiol est une matière colorante retirée de deux espèces de lomatia d'Australie et caractérisée par Rennie comme une hydroxy- β -lapachone.

L'auteur a établi dans le précédent mémoire que l'hydroxy- β -lapachone doit s'écrire



D'autre part, comme le lomatiol, donne naissance, par l'action de l'acide sulfurique concentré, à un anhydride qui, en absorbant une molécule d'eau, se transforme en hydroxy- β -lapachone, il n'est point un dérivé du lapachol, mais de l'isolapachol et sa formule doit s'écrire



L'action des solutions alcalines bouillantes sur la dihydrolapachone devrait donner du lomatiol, alors qu'elle fournit, d'après Rennie de l'isolomatiol. L'auteur considère le lomatiol et l'isolomatiol comme deux isomères stéréochimiques par la fonction éthylénique.

A. VALEUR.

Sur la vicine, un nouveau glucoside; H. RITTHAUSEN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2108). — La *vicine* que l'auteur a retirée des fèves [*Ibid.*, t. 9, p. 301; *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 24, p. 202] est un véritable glucoside. En effet, en la traitant par l'acide sulfurique dilué (1 : 2), l'auteur a pu en retirer une substance sirupeuse qui a cristallisé au bout d'un certain temps. La masse solide a été essorée, puis traitée par l'alcool bouillant qui l'a dédoublée en deux substances.

L'une de celles-ci cristallise en aiguilles peu solubles dans l'alcool, qui sont douées d'une saveur très douce et dont l'*osazone* cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 190°, solubles dans l'alcool. Une dissolution de cette substance (à 16,8 0/0) possède, lorsqu'elle est fraîchement préparée un pouvoir rotatoire spécifique égal à + 40°; au bout de vingt-quatre heures, le pouvoir est descendu à + 30°,7.

Le deuxième sucre cristallise en paillettes, très solubles dans l'alcool, et qui sont douées d'une saveur peu sucrée. Une solution (?) à 12,46 0/0 de ce composé possède un pouvoir rotatoire spécifique égal à 42°, lorsqu'elle vient d'être préparée, et à 35°,6 au bout de vingt-quatre heures. L'*osazone* cristallise en aiguilles fusibles vers 200-203°.

Ces deux sucres n'ont pas pu être purifiés suffisamment pour être analysés. Ils fermentent difficilement sous l'influence de la levûre, mais on a pu toutefois constater la production d'alcool. Tous deux fondent vers 85° et se décomposent un peu au-dessus en se transformant en une masse vitreuse.

P. FREUNDLER.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur un nouveau genre de boules à potasse ; M. GOMBERG (*Journ. of Am. Chem. Soc.*, t. 18, p. 941). — L'appareil proposé par l'auteur présente sur celui de Geissler l'avantage d'être moins fragile et d'avoir une stabilité plus grande. Sa construction est rendue très délicate par le fait qu'il comporte au minimum quatre soudures intérieures, dont trois en un même point.

Le principe de cet appareil est le même que celui des tubes de Geissler, mais les trois premières boules sont réunies dans un même tube et placées les unes au-dessus des autres. Pour le détail, on se reportera au mémoire original. P. FREUNDLER.

Appareil de cours relatif à l'ozone ; G. S. NEWTH (*Chem. Soc.*, t. 66, p. 1298 ; 9.96). — Cet appareil de verre soufflé, dont on trouvera le dessin dans le mémoire original, est formé d'une éprouvette en relation avec un petit manomètre à acide sulfurique. Cette éprouvette a le fond disposé en bas et reçoit, sur un joint à l'émeri, une seconde éprouvette concentrique, placée à l'intérieur de la première. Entre les deux éprouvettes, on suspend, par un dispositif spécial, un tout petit tube scellé très fragile, renfermant un réactif agissant sur l'ozone, comme l'iode de potassium ou le térébenthène. L'agencement de l'appareil est tel, qu'il suffit de tourner sur son joint l'éprouvette intérieure pour briser le petit tube. On plonge l'appareil dans la glace fondante, on remplit l'espace annulaire d'oxygène sous la pression ordinaire ; on avait mis dans l'éprouvette intérieure de l'acide sulfurique étendu, ce qui, avec le bain de glace, constitue deux armatures permettant d'ozoniser le gaz par l'effluve électrique. Le manomètre accuse une contraction. On fait alors agir le réactif ; si c'est de l'iode de potassium, le niveau ne varie pas. Si c'est au contraire du térébenthène, on observe une nouvelle contraction, double de la première.

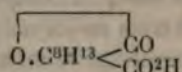
L. BOURGEOIS.

Remarques sur le principe posé par M. Walden au sujet des caractères des inverses optiques ; Hermann TRAUBE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2446). — Dans un mémoire précédent, M. Walden a battu en brèche la loi de Pasteur qui dit que les substances

solides qui sont douées du pouvoir rotatoire en solution présentent une hémiedrie cristalline.

D'après l'auteur, cette hémiedrie peut ne pas se traduire par des facettes, mais elle apparaîtra toujours soit par les figures de corrosion, soit par les propriétés optiques. P. FREUNDLER.

Sur quelques substances qui sont douées de l'activité optique à l'état amorphe et à l'état cristallisé; William Jackson POPE (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 971). — M. Kipping a décrit dans un mémoire précédent (*Ibid.*, p. 943) un acide π -camphanique



qui jouit de la propriété assez rare d'avoir le pouvoir rotatoire à l'état cristallisé et en solution. On ne connaissait jusqu'ici que deux corps doués de cette double activité : le *camphre de Matéo* (Traube, *Zeitschr. f. Kryst.* 1894, p. 47), et le *tartrate de rubidium* (Wyrouboff, *Journ. de Physique*, 1895, p. 451).

On se rappelle que les tartrates de rubidium présentent le phénomène curieux d'avoir à l'état cristallisé un pouvoir rotatoire de signe contraire à celui qu'ils possèdent en solution. Ce fait prouve nettement que le pouvoir rotatoire moléculaire et le pouvoir rotatoire cristallin sont deux choses absolument distinctes.

L'acide π -camphanique est lévogyre à l'état cristallisé ainsi qu'en solution. Il cristallise en prismes hexagonaux hémimorphes, qui présentent les faces *m*, *b* et *p*. Il est pyroélectrique ; les deux extrémités du cristal se chargent très nettement d'électricités contraires lorsqu'on chauffe légèrement celui-ci.

L'auteur termine son mémoire par la discussion de certaines conclusions que M. Wyrouboff a tirées de ses recherches sur le pouvoir rotatoire des corps dissous. P. FREUNDLER.

Sur les propriétés optiques des cristaux doués de pouvoir rotatoire et réduits à l'état pulvérulent; H. LANDOLT (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2404). — On n'a pas encore résolu définitivement le problème de savoir si les corps cristallisés doués du pouvoir rotatoire conservaient cette propriété à l'état pulvérulent. M. Landolt a tranché cette question en faveur de l'affirmative, au moins en ce qui concerne le chlorate de soude.

L'auteur a déterminé le pouvoir rotatoire de la poudre de chlorate en suspendant celle-ci dans un liquide organique, tel qu'un

mélange d'alcool et de sulfure de carbone, dans lequel le sel était absolument insoluble. De plus, l'indice de réfraction du mélange était rigoureusement égal à celui du chlorate.

Pour déterminer le diamètre des grains cristallins, l'auteur a utilisé la méthode de M. G. Quincke, qui consiste à étaler sur une lame de verre une couche homogène de la poudre et à examiner au travers deux points lumineux placés à une certaine distance. Ces points lumineux sont constitués par deux flammes de bec Bunsen dans lesquelles sont placées deux perles de chlorure de sodium, maintenues par des fils de platine. Dans ces conditions, chaque flamme paraît entourée d'une auréole. Chaque flamme est entourée d'un cône de tôle percée d'un trou de 5 millimètres qui sert de diaphragme.

On déplace alors l'une des flammes jusqu'à ce que les deux auréoles se touchent extérieurement, on détermine la distance r qui sépare les milieux des deux diaphragmes, puis celle des flammes à la lame de verre qu'on tient juste devant l'œil ; soit E cette distance, et $\lambda = 0,00059$ la longueur d'onde du jaune, en utilisant les formules des phénomènes d'interférence, on obtiendra l'équation

$$D = 0,00059 \cdot \frac{E}{r}$$

qui permettra de calculer le diamètre des grains D .

Lorsque ceux-ci ont moins de $0^{\text{mm}},02$, ils s'agglomèrent de telle façon que le procédé de M. Quincke ne peut plus être appliqué.

Pour effectuer la mesure du pouvoir rotatoire, l'auteur introduit de 0,1 à $0^{\text{gr}},3$ de poudre dans le tube du polarimètre, puis il remplit celui-ci du mélange d'alcool et de sulfure de carbone, en ajoutant ce dernier goutte à goutte jusqu'à ce que le mélange devienne absolument transparent.

Le tube est animé constamment d'un mouvement de rotation (le sens n'influe pas) au moyen du dispositif décrit précédemment par l'auteur (*D. ch. G.*, t. 28, p. 3102). La vitesse influe beaucoup sur l'exactitude de la mesure, car si le tube tourne trop rapidement, les grains sont projetés vers les parois et n'influent plus sur la déviation du plan de polarisation. Avec une vitesse de 50 à 80 tours à la minute, les résultats sont suffisamment constants.

Le pouvoir rotatoire spécifique a été déterminé au moyen de la formule de Biot qui est applicable à un mélange même grossier.

Le diamètre des grains n'influe que très légèrement sur la valeur de $[\alpha]_D$. Ainsi, une première série d'expériences a été effectuée

avec une poudre dont les particules avaient environ 0^{mm},03 de diamètre, l'auteur a obtenu pour $[\alpha]_D$ la valeur moyenne $\pm 1^{\circ},5$; tandis qu'avec une poudre plus fine dont les grains avaient en moyenne 0^{mm},008, il a trouvé pour $[\alpha]_D$ le chiffre $\pm 1^{\circ},4$.

Les déterminations ont été effectuées à la lumière de zircon.

Il résulte des expériences de MM. Sohneke et Ch. Eug. Guye que le pouvoir rotatoire spécifique des cristaux de chlorate de potasse est égal à $\pm 1^{\circ},42$.

Le pouvoir rotatoire cristallin ne disparaît donc pas par un broyage mécanique, même très fin.

En solution non saturée ou sursaturée, le chlorate de potasse est absolument inactif. La molécule cristalline ne disparaît que par la dissolution (ou peut-être par la fusion).

M. Landolt a fait encore quelques observations intéressantes : Si l'on précipite tout d'un coup les solutions aqueuses de chlorate de potasse par l'alcool, on obtient une poudre cristalline qui est presque inactive. Si la précipitation est effectuée peu à peu, en solution saturée, on obtient des fractions actives, tantôt dextrogyres, tantôt lévogyres. On favorise la production de l'une ou de l'autre modification en ensemençant au préalable avec un cristal droit ou gauche.

Le chlorate de potasse commercial paraîtrait renfermer plutôt du sel gauche.

P. FREUNDLER.

Remarques sur l'état de la matière dissoute dans les solutions de sulfate de sodium; Ralph Francis d'ARCY (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 993). — L'auteur a recherché si la viscosité des solutions de sulfate de soude subissait une variation brusque aux environs de la température de 33°. Il a opéré avec des concentrations variables, en se servant d'un appareil qui est décrit en détail dans le mémoire original.

M. d'Arcy n'a constaté aucune anomalie, et ses résultats n'ont d'autre intérêt que celui d'établir une fois de plus l'influence de la concentration sur la viscosité des solutions.

P. FREUNDLER.

Sur la détermination des poids atomiques de l'argent, du mercure et du cadmium par la méthode électrolytique; Willett LEPLEY-HARDIN. (*Journ. of. Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 990). — Ce long mémoire de 36 pages qui constitue une thèse américaine, renferme de nombreux détails sur la façon de purifier le nitrate d'argent et de faire une pesée.

L'auteur a électrolysé une solution de nitrate d'argent en pré-

sence d'un excès de cyanure de potassium avec un courant dont l'intensité variait de 0,015 à 0,4 ampères. Résultat moyen, 107,926 pour le poids atomique de l'argent. L'erreur probable est, d'après l'auteur, 0,005 (?) en plus ou en moins.

L'électrolyse de l'acétate d'argent conduit au chiffre 107,918 et celle du benzoate au chiffre 107,936. Moyenne, 107,9275.

Le succinate d'argent n'a pas pu être obtenu assez pur pour être employé dans ces expériences.

Pour déterminer le poids atomique du mercure, l'auteur a électrolysé successivement une dissolution d'oxyde mercurique dans le cyanure de potassium (résultat 200,03), une solution aqueuse de chlorure mercurique et de cyanure de potassium (résultat 199,996), un mélange de bromure mercurique et de cyanure de potassium (résultat 199,885) et enfin une solution de cyanure de mercure additionnée d'acide sulfurique (résultat 200,700).

L'auteur a également déterminé le poids atomique du mercure par rapport à celui de l'argent, en prenant le poids atomique de ce dernier égal à 107,92 ; dans ce but, il a électrolysé avec un même courant deux solutions, l'une renfermant du cyanure double d'argent et de potassium, et l'autre, du cyanure double de mercure et de potassium. Il a obtenu le chiffre moyen 199,971 ; en prenant la moyenne de tous les résultats, on arrive au chiffre 199,989.

La première méthode (oxyde de mercure et cyanure de potassium) est à rejeter, d'après l'auteur, car il est impossible d'obtenir un oxyde mercurique absolument pur.

Le poids atomique du cadmium pur, distillé dans un courant d'hydrogène, a été trouvé égal à 112,0465 en moyenne. Il a été déterminé en électrolysant des mélanges de cyanure de potassium et de chlorure ou de bromure de cadmium (112,038 — 112,053), ou encore par comparaison avec celui de l'argent, comme dans le cas du mercure (111,952). Toutefois, ce dernier procédé laisserait à désirer comme exactitude.

P. FREUNDLER.

Le parabromotoluène comme dissolvant dans les recherches cryoscopiques ; E. PATERNO (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 1). — La chaleur latente de fusion du parabromotoluène a été déterminée par MM. Petterson et Widmann et, pour un produit fusible à 16°,53, elle a été trouvée égale à 20,15. En appliquant la formule de Van't Hoff, on calcule la constante de l'abaissement moléculaire, qui doit être égale à 82,20.

Le parabromotoluène employé par l'auteur possédait un point de fusion de 26°,88.

Le poids moléculaire des substances suivantes a été pris dans le parabromotoluène : benzène, toluène, bromure d'éthylène, éthylsuccinimine, oxalate d'éthyle, vétratol, thiophène, aniline, pyridine, alcool éthylique, acide acétique, phénol, paracrésol, thymol.

Il résulte de ces expériences que le parabromotoluène se comporte d'une manière analogue aux hydrocarbures et à leurs produits de substitution halogénés ou nitrés (benzène, paraxylène, bromure d'éthylène, bromoforme, nitrobenzène). On obtient des résultats normaux avec les substances neutres en général et, avec les alcaloïdes, on obtient la moitié du chiffre normal pour les acides. Les alcools et les phénols donnent des résultats normaux ou très voisins de la normale en travaillant en solution très diluée; en augmentant la concentration, les résultats deviennent très vite anormaux pour les alcools et un peu moins vite pour les phénols.

La moyenne des résultats obtenus donne pour le coefficient de l'abaissement moléculaire le chiffre 82,40. Ce nombre coïncide presque exactement avec le chiffre calculé au moyen de la formule de Vant' Hoff, soit 82,20. Le parabromotoluène, par ses propriétés remarquables comme solvant, par la facilité de l'avoir à l'état de pureté et de se conserver très longtemps sans altération, et par la faculté de ne pas présenter de phénomènes de surfusion, est l'un des dissolvants les plus à recommander pour les déterminations cryoscopiques.

G. F. JAUBERT.

Le vétratol comme dissolvant dans les recherches cryoscopiques; E. PATERNO (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 9). — L'éther biméthylque de la pyrocatechine $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 (1) \\ \text{OCH}_3 (2) \end{smallmatrix}$, ou vétratol, se prête très bien comme dissolvant dans les recherches cryoscopiques. Le produit employé par l'auteur cristallisait à 22°,53.

Les substances suivantes ont été cryoscopées dans ce solvant : benzène, paraxylène, bromotoluène, thiophène, aniline, pyridine, alcool éthylique, éther biéthylique de la glycérine, alcool benzylique, phénol, thymol, acide acétique, acide valériannique.

Le premier fait qui ressort de ces expériences est que les éthers des phénols se comportent comme les hydrocarbures; pourtant, les propriétés cryoscopiques du vétratol n'ont aucune analogie avec celles du benzène, du p.-xylène, du bromotoluène et, en général, avec celles des hydrocarbures et de leurs produits de substitution nitrés ou halogénés (nitrobenzène, bromure d'éthylène, bromoforme). En général, on peut dire que, dans le vétratol, toutes les

substances de fonctions chimiques diverses montrent des réactions égales que nous devons regarder comme normales.

En outre, il est notoire que l'aniline, le phénol et le thymol présentent un abaissement exceptionnellement constant en présence de variations de la concentration, abaissement plus constant que celui des hydrocarbures. Le vératrol présente une analogie, au point de vue cryoscopique, avec la benzophénone et l'acétophénone.

M. Lespieau, en employant l'acide sulfurique monohydraté comme solvant, a montré qu'il n'était pas nécessaire de faire la lecture au thermomètre après une rapide agitation, parce que l'agitation produit un abaissement marqué de la température; en arrêtant l'agitation, le thermomètre remonte et ne s'arrête qu'au bout d'un temps assez long, pour s'abaisser si l'on agite à nouveau. Le vératrol se comporte d'une façon tout à fait analogue; aussi, pour avoir des déterminations précises, il faut arrêter l'agitation aussitôt que la cristallisation a commencé.

Le coefficient moyen des déterminations de l'auteur est de 63,78; il est donc convenable de choisir le chiffre 64 pour la constante de l'abaissement moléculaire du vératrol. La chaleur latente de fusion du vératrol n'étant pas connue, on ne peut contrôler ce chiffre au moyen de la formule de Van't Hoff. En calculant au moyen de la règle empirique de Raoult, c'est-à-dire en multipliant le poids moléculaire du vératrol par la constante 0,62, on obtient le chiffre 85,56, qui s'éloigne beaucoup du résultat trouvé expérimentalement.

G. F. JAUBERT.

Dissociation électrolytique des solutions dans l'acide formique; U. ZANNINOWICH TESSARIN (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, 1, p. 311). — L'auteur s'est proposé d'étudier les relations qui existent entre la nature chimique et les propriétés physiques d'un solvant et sa faculté de dissocier électrolytiquement les substances qui se trouvent en solution.

Comme on le sait, il existe actuellement deux hypothèses sur ce sujet : l'une de Ciamician qui, en substance, ferait dépendre l'action ionisatrice du solvant de ses propriétés chimiques; l'autre est due à Nernst et, d'après lui, le liquide serait d'autant plus apte à dissocier que sa constante diélectrique serait plus élevée. Tant l'une que l'autre de ces hypothèses ont trouvé dans les faits observés une confirmation, car celle de Ciamician explique très bien la forte dissociation électrolytique des alcools (alcool méthylique), de l'eau, etc.; par contre, celle de Nernst s'appuie sur le parallélisme qui semble exister entre les valeurs des constantes diélectriques

des divers liquides et celles des constantes de dissociation. De tous les liquides, celui qui possède la plus grande constante diélectrique est l'eau, puis vient immédiatement après l'acide formique. Comme, d'après l'hypothèse de Nernst, on peut supposer que l'acide formique doit avoir une action éminemment ionisatrice, il a paru à l'auteur intéressant de l'étudier soit au point de vue de la conductibilité électrique, soit au point de vue cryoscopique.

Les conclusions que l'on peut tirer des nombreuses expériences de l'auteur sont les suivantes :

L'acide formique dissocie énergiquement les sels, ce qui est en accord avec sa constante diélectrique élevée ; par contre, il ne dissocie pas les acides, même ceux qui le sont complètement par l'eau. Il semble, au contraire, que les acides contractent dans ce solvant une agrégation moléculaire plus élevée que celle qui correspond à leur molécule simple.

Dans l'acide acétique, nous trouvons encore plus prononcée cette faculté de doubler la molécule.

G. F. JAUBERT.

Coefficient de compressibilité des hydrocarbures $C^nH^{(2n+2)}$; A. BARTOLI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 466).

Chaleur spécifique à volume constant des hydrocarbures $C^nH^{(2n+2)}$ des pétroles de Pensylvanie ; A. BARTOLI et E. STRACCIATI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, I, p. 472).

Choix de l'unité de chaleur ; A. BARTOLI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, I, p. 475).

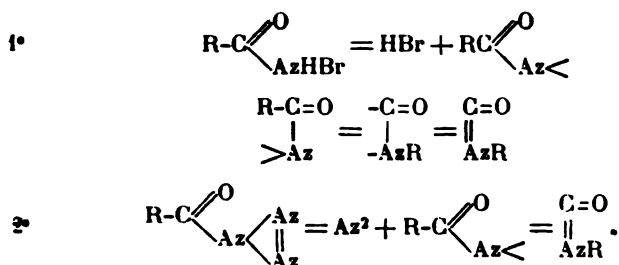
Vitesse de réaction des systèmes homogènes. Décomposition de quelques combinaisons du soufre et de phosphore au moyen de l'eau ; G. CARRARA et I. ZOPPELLARI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, I, p. 483).

Sur l'autocatalyse ; F. G. DONNAN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2422). — L'auteur critique un travail de M. Goldschmidt dans lequel ce chimiste a étudié l'éthérification des acides en solution alcoolique.

P. FREUNDLER.

Sur la transposition moléculaire de Beckmann ; Julius STIEGLITZ (*Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 751). — L'auteur essaie de donner une explication du mécanisme des transpositions moléculaires telles que celles des bromamides et celles des azides

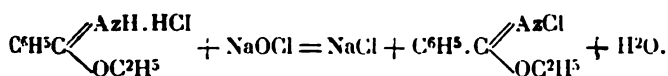
d'acides en isocyanates. Il admet le départ d'une molécule d'acide bromhydrique (ou d'azote), départ qui laisse deux valences d'azote non saturées. De ces valences libres, l'une se sature en enlevant au carbone le radical alcoylé qui lui est rattaché, et l'autre sert à former une double liaison entre l'azote et le carbone. On peut représenter ces faits par le schéma suivant :



Si l'on admet cette explication, les chloranilides substituées $(\text{RCO})\text{AzClR}'$ et les dibromamides $(\text{RCO})\text{AzBr}^2$ ne pourront pas subir de transposition moléculaire. Jusqu'à présent, on doit reconnaître que tel est le cas.

Toutefois l'hypothèse de M. Stieglitz ne permet pas d'expliquer les transpositions des oximes.

Sur quelques inidoéthers chlorés. — L'éther chlorobenzimidoéthylque $\text{C}^6\text{H}^5\text{C} \begin{array}{l} \text{AzCl} \\ \parallel \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{array}$ a été obtenu en traitant le chlorhydrate de l'éther benzimidoéthylque par un hypochlorite :

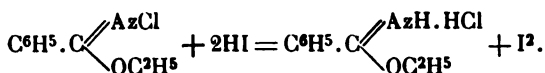


L'hypochlorite doit être préparé en saturant à froid une solution de 20 grammes de soude dans 180 grammes d'eau par 22 à 25 grammes de chlore. On le mélange immédiatement au chlorhydrate, et l'on épuise le produit à la ligroïne. En opérant comme il vient d'être dit, il suffit d'évaporer la ligroïne pour obtenir le produit pur.

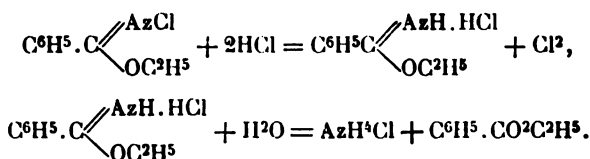
L'éther chlorobenzimidoéthylque est un liquide incristallisable, doué d'une odeur piquante, soluble dans les dissolvants organiques, insoluble dans l'eau, dans les acides et dans les alcalis. Il bout à 130-132° sous 16 millimètres de pression, mais il se décompose lorsqu'on cherche à le distiller sous la pression normale.

On peut l'analyser en le décomposant par une solution alcoolique

d'iodeure de potassium additionnée d'acide acétique, et en dosant l'iode mis en liberté :

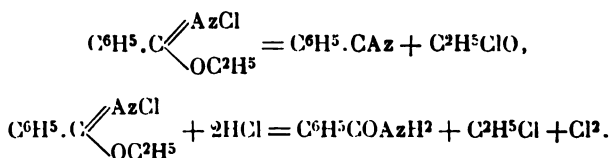


L'acide chlorhydrique aqueux décompose cet éther en donnant le chlorhydrate de l'éther benzimidométhylque, du chlore, du chlorure d'ammonium et du benzoate d'éthyle :



L'ammoniaque alcoolique réagit immédiatement; il se dégage de l'azote. L'éther chlorobenzimidométhylque ne paraît pas exister sous deux formes stéréoisomériques.

Lorsqu'on chauffe ce composé sous la pression normale, il se décompose assez violemment en donnant naissance à un mélange de nitrile benzoïque et de benzamide, tandis qu'il se dégage du chlorure d'éthyle et de l'acide chlorhydrique.



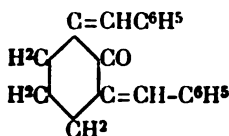
Parmi les produits de la décomposition, l'auteur a obtenu encore de petites quantités d'aniline et d'un corps cristallisé en paillettes, fusibles à 230°, et qui paraît être de la carbanilide, car ils se décomposent à chaud en donnant de la phénylcarbylamine.

L'éther bromobenzimidométhylque a été préparé comme le dérivé chloré. On emploie 9^{gr},2 de brome, 4^{gr},6 de soude, 40 grammes d'eau et 1^{gr},3 du chlorhydrate de l'éther imidé. Cet éther bromé est un liquide jaunâtre moins stable que l'éther chloré dont il possède d'ailleurs toutes les propriétés.

P. FREUNDLER.

Sur l'influence des substitutions sur la marche de quelques réactions; P. PETRENKO KRITICHENKO et E. ARZIBASCHEFF (D. Ch. G., t. 29, p. 2051). — L'hexaméthylènenécétone se condense

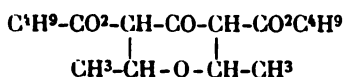
avec l'aldéhyde benzoïque sous l'action de l'éthylaté de sodium en donnant le produit



Les éthers acétonedicarboniques disubstitués (méthylés et éthylés) ne se condensent pas nettement avec l'aldéhyde éthylique.

L'éther isobutylique de l'acide acétonedicarbonique se condense avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique; avec l'aldéhyde éthylique il y a également condensation et formation d'une huile épaisse qu'on distille dans le vide après lavage à l'eau et au carbonate de sodium.

Il passe un produit bouillant à 218-229° sous la pression de 60 millimètres; ce corps donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge; il a vraisemblablement la constitution



Les auteurs attribuent à des causes d'ordre stéréochimique la faible aptitude à réagir des éthers acétonedicarboniques tétrasubstitués.

L. SIMON.

Sur le mode de formation de l'anhydride carbonique dans la combustion des composés du carbone; H. B. DIXON (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 774-789; 5.96). — L'auteur énumère les faits si curieux et connus jusqu'à ce jour de non-combustibilité des substances combustibles (carbone, oxyde de carbone, soufre, phosphore, etc.) au sein de l'oxygène ou de l'air, lorsque les substances réagissantes ont été desséchées avec le plus grand soin. Le cyanogène fait cependant exception, ainsi que l'oxyde de carbone à l'état naissant.

M. Dixon résume et critique les théories proposées par divers auteurs pour essayer de rendre compte de ces anomalies.

Il décrit ensuite quelques expériences faites sur l'explosion du sulfure de carbone ou de l'oxyde de carbone au contact de l'oxyde azotique, sous l'influence de l'étincelle électrique; ici encore, la présence de vapeur d'eau facilite beaucoup la réaction. D'autres essais ont été faits sur des mélanges d'oxyde de carbone, cyanogène et oxygène. Il conclut qu'il est possible de mettre au contact d'une

flamme un mélange bien sec d'oxyde de carbone et d'oxygène sans causer une combustion complète et que la quantité d'oxyde de carbone brûlé dépend de l'intensité de la flamme excitatrice.

L'auteur a encore étudié la combustion de l'oxyde de carbone au contact de l'oxygène ozonisé, les gaz étant parfaitement secs. L'étincelle électrique ne met pas le feu au mélange, ce qui tend à prouver que la stabilité de la molécule de l'oxygène ne joue pas de rôle dans les phénomènes de combustion, comme le supposent MM. Meyer et Beketoff.

Il y a lieu de penser que la dissociation de l'anhydride carbonique à très haute température est une des actions qui limitent la réaction mutuelle de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, mais d'autres causes interviennent sans doute à des températures plus basses.

L. BOURGEOIS.

Sur la réduction de l'acide sulfurique concentré par le cuivre; Charles BASKERVILLE (*Journ. of Am. Chem. Soc.*, t. 18, p. 943). — Dans un mémoire récent, M. Andrews a publié que le cuivre n'agissait pas sur l'acide sulfurique à une température inférieure à 86°, lorsqu'on prenait soin d'opérer dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'hydrogène pur (*Journ. of Am. Chem. Soc.*, t. 18, p. 252).

Ces résultats sont en contradiction absolue avec ceux que l'auteur a obtenus dans une première série d'expériences (*Ibid.*, t. 17, p. 90). Aussi M. Baskerville a-t-il repris avec le plus grand soin l'étude de l'action du cuivre sur l'acide sulfurique concentré, et il a trouvé que l'attaque se produit à la température ordinaire et même à 0°, en présence comme en l'absence de l'air.

Le liquide se trouble rapidement par suite de la formation de sulfate de cuivre anhydre et de sulfure de cuivre, et il se dégage de l'anhydride sulfureux.

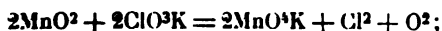
P. FREUNDLER.

Sur la détonation du peroxyde de chlore; H. B. DIXON et J. A. HARKER (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 789; 5.96). — Pour mesurer la vitesse de propagation de l'onde explosive dans l'explosion du gaz peroxyde de chlore, les auteurs font usage d'un fort tube de verre de 10 mètres de long environ, faisant un angle de 30° avec l'horizon. A chaque bout de ce tube, sont disposées des communications électriques que rompt le passage de l'explosion, ce qui permet la mesure chronographique de la vitesse de propagation. On détermine la détonation par celle d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène que l'on met en communication avec le tube de

10 mètres aussitôt que celui-ci a été, par déplacement, rempli de gaz peroxyde de chlore, tel qu'on le prépare par la méthode classique, c'est-à-dire mélangé d'oxygène libre (par exemple 46,5 et 36 0/0). Voir la figure de l'appareil et les détails de l'expérience dans le mémoire original. On a trouvé ainsi des vitesses de 1065 et 1126 mètres à la seconde.

L. BOURGEOIS.

Sur le dégagement du chlore dans la calcination d'un mélange de chlorate de potassium et de bioxyde de manganèse (II); H. MAC LEOD (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1015) [7.96]. — Dans un précédent mémoire (*Ibid.*, t. 55, p. 184), l'auteur expliquait les phénomènes qui se passent dans la préparation de l'oxygène par le chlorate de potassium, en présence de peroxyde de manganèse par formation transitoire de chlore, de permanganate, puis de manganate de potassium, suivant les opérations :



Le chlore est donc détruit et le bioxyde de manganèse régénéré; mais cependant une faible portion du chlore échappe à la réaction entraîné par l'oxygène et le résidu doit devenir légèrement alcalin par suite de la conservation d'un peu de manganate ou de ses produits de décomposition. L'expérience avait montré en effet, la présence d'un peu de chlore libre dans l'oxygène dégagé.

M. O. Brunck (*D. ch. G.*, t. 26, p. 1790), dans un travail sur la formation de l'ozone à haute température, attribue à la présence d'ozone les propriétés actives de l'oxygène dégagé dans la préparation habituelle, et à la suite d'un second mémoire de l'auteur (*Chem. Soc.*, t. 65, p. 202), fait remarquer (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 10, p. 202), que l'oxygène dégagé entraîne mécaniquement de très fines poussières de chlorure de potassium, ce qui aurait fait prendre l'ozone pour du chlore libre.

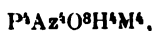
L'auteur, pour démontrer la présence du chlore dans le gaz dégagé, a fait une série d'expériences que nous nous bornerons à résumer sommairement. Il produit l'oxygène par la calcination à 360° du chlorate de potassium avec le peroxyde de manganèse, et remplit de ce gaz des flacons, où l'on a préalablement fait le vide. Il les abandonne au repos pendant plusieurs jours, jusqu'à ce que le chlorure de potassium, entraîné à l'état de brouillard, se soit parfaitement déposé, ce dont il s'assure en faisant traverser

le flacon par un faisceau de rayons lumineux, très brillants, qui ne doivent pas marquer leur trajet au sein de l'atmosphère gazeuse. Il fait alors passer le gaz à travers divers réactifs destinés à absorber, reconnaître et doser le chlore (azotate d'argent ammoniacal, iodure de potassium, carbonate de sodium). On a trouvé ainsi des quantités de chlore libre formant 0,035-0,064 0/0 du chlorate employé. Des expériences comparatives où l'on avait introduit de l'ozone dans la masse gazeuse, ne laissent aucun doute sur la présence normale du chlore.

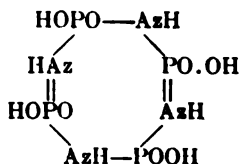
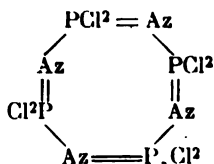
Cette formation de chlore libre se manifeste du reste, dans la pratique usuelle des laboratoires; lors de la préparation de l'oxygène, si l'on fait usage d'un flacon laveur chargé d'une lessive alcaline, des poussières de bioxyde de manganèse y sont entraînées, et au bout de quelque temps, on voit s'y manifester la coloration violette des permanganates. L'ozone ne produirait rien de semblable.

L. BOURGEOIS.

Sur l'acide tétramétaphosphimique; H. M. STOKES (*Am. Chem. Journ.*, t. 18, p. 780). — L'acide tétramétaphosphimique a été obtenu en décomposant le chlorure tétraphosphonitrilique par l'eau. Il diffère notablement de l'acide trimétaphosphimique, en ce sens qu'il est cristallisé et peu soluble dans l'eau et qu'il forme trois séries de sels :



L'acide trimétaphosphimique est peu stable, amorphe et très soluble dans l'eau; il ne forme que deux séries de sels. L'auteur attribue au chlorure tétraphosphonitrilique et à l'acide tétramétaphosphimique les constitutions suivantes :



Pour préparer l'acide tétraphosphimique, on peut procéder de plusieurs façons :

1° On saponifie le chlorure par la potasse alcoolique (les rendements sont mauvais);

2° On agite une dissolution du chlorure (1 p.) dans de l'éther absolu (15 p.) avec de l'eau (5 p.). L'acide cristallise peu à peu. La

l'éthérée renferme un mélange de chlorhydrines qu'on transforme en acide en le chauffant avec de l'eau acidulée ;

on traite une solution de chlorazoture dans l'éther par l'ammoniaque aqueuse. On obtient dans ce cas le sel neutre ammoniacal $P^3Az^4O^8H^4(AzH^3)^4 + 4H^2O$;

une solution éthérée de chlorazoture de phosphore est agitée avec l'acétate d'ammonium à 33 0/0. Il se précipite un mélange de sel neutre et de sel acide.

Les produits intermédiaires de la décomposition du chlorazoture (chlorhydrines) n'ont pas été isolés. Dans un seul cas, l'auteur a pu isoler par évaporation de la solution éthérée, des lames rectangulaires qu'il n'a pas étudiées.

Le *tétramétaphosphimique* $P^3Az^4O^8H^4 + 2H^2O$ s'obtient à haute pureté en décomposant le sel ammoniacal par un grand excès d'acide azotique à 5 0/0 ou en chauffant le sel d'argent avec un excès de l'acide chlorhydrique. Il cristallise en aiguilles prismatiques solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'alcool et dans les acides. Il résiste à l'action des alcalis bouillants et ne précipite pas l'albumine. Lorsqu'on le chauffe à 100°, il perd une partie de son eau de cristallisation ; à 130-140°, il augmente de volume en se décomposant partiellement en phosphate d'ammonium et en triphosphate d'ammonium.

Le *tétramétaphosphimate dipotassique* $P^3Az^4O^8H^4K^2$ s'obtient en traitant l'acide dans de la potasse diluée, et en précipitant par l'acide acétique à chaud. C'est une poudre cristalline peu soluble dans l'eau.

Le *tétrapotassique* cristallise en tables prismatiques très minces dans l'eau.

Le *tétranasodique* $P^3Az^4O^8H^4Na^4 + 2\frac{1}{2}H^2O$ se prépare directement en dissolvant l'acide dans de la soude diluée ou dans du cyanure de soude. Il se dépose sous forme de prismes solubles dans l'eau chaude, surtout en présence d'un alcali, insolubles dans l'alcool.

Les acides décomposent ce sel en précipitant une poudre blanche qui constitue probablement le sel acide.

Le *tétramétaphosphimate tétrammonique*



on l'obtient en traitant l'acide par l'ammoniaque concentrée. Il cristallise en prismes clinorhombiques solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Ses solutions se décomposent lorsqu'on les chauffe ou qu'on les traite par un acide, en donnant un précipité blanc de *tétramétaphosphimate diammonique* $P^3Az^4O^8H^6(AzH^3)^2$. Celui-ci se

présente sous forme de prismes hexagonaux très peu solubles dans l'eau bouillante.

Le *tétramétaphosphimate de baryum* $P^4Az^4O^8H^4Ba^2 + 2H^2O$ se prépare en précipitant par le chlorure de baryum une dissolution du sel tétrammonique dans 500 parties d'eau bouillante. C'est un précipité microcristallin, insoluble dans l'eau. Il existe des sels basiques de baryum, mais le sel acide n'a pas pu être préparé.

Les sels de magnésium, cristallins ou amorphes, ont des compositions essentiellement variables.

Le chlorure de manganèse donne avec l'acide tétramétaphosphimique un précipité floconneux de *sel tétramanganeux*, qui est décomposé par les acides avec formation du *sel acide*; celui-ci cristallise en tables rectangulaires violettes.

Le chlorure ferrique précipite en blanc (à chaud seulement) le tétraphosphimate d'ammonium. Ce précipité se dissout en se décomposant dans l'acide chlorhydrique.

En mélangeant des solutions froides d'acide tétramétaphosphimique et de nitrate d'argent, on obtient le *sel tétrargentique* $P^4Az^4O^8H^4Ag^4$ sous forme d'un précipité blanc granuleux, qui devient peu à peu cristallin, surtout lorsqu'on le chauffe avec de l'eau. Il se présente alors sous forme d'aiguilles rhombiques.

Le *sel octargentique* $P^4Az^4O^8Ag^8$ s'obtient en précipitant le sel ammoniacal par l'azotate d'argent ammoniacal. On l'obtient tantôt amorphe, tantôt cristallin. Il possède une couleur jaune orangé et ne se dissout pas dans l'eau ni dans l'azotate d'ammonium.

P. FREUNDLER.

Remarques sur la méthode de Reinsch, pour caractériser l'arsenic et l'antimoine; Jas. Lewis HOWE et Paul S. MERTINS (*Journ. of. Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 953). — La méthode de Reinsch consiste, comme on le sait, à faire bouillir, pendant quelque temps la substance à analyser avec de l'acide chlorhydrique et des lames de cuivre; l'antimoine et l'arsenic se précipitent sur ces dernières, qu'on lave, qu'on sèche et qu'on chauffe ensuite dans un tube de verre, à basse température. L'arsenic se sublime alors sous forme d'octaèdres brillants, et l'antimoine sous forme d'une poudre amorphe. La réaction est excessivement nette.

Toutefois, les auteurs ont fait quelques observations qu'il est utile de rappeler ici :

La méthode n'est pas applicable à l'arsenic fraîchement sublimé, ni aux composés arséniés en général, lorsque la dissolution renferme de l'acide azotique ou des chlorates.

Dans le cas de l'antimoine, il faut chauffer assez longtemps, car la précipitation sur le cuivre (dépôt violet) ne s'effectue pas instantanément.

P. FREUNDLER.

Sur la diffusion des sulfures à travers l'acier ; E. D. CAMPBELL (*Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 707). — L'auteur a étudié la diffusion de certains sulfures à travers l'acier. Il opère de la façon suivante :

Des barres d'acier Bessemer, de 10 à 15 centimètres de long, sont percées de trous qu'on remplit du sulfure à examiner et qu'on referme ensuite par des tampons du même acier. Les barres sont placées dans un four à moufle et chauffées au rouge blanc pendant quelques minutes. On les retire ensuite, on examine le contenu des trous et l'on analyse des fragments de la barre qu'on prélève en divers endroits.

Dans certaines expériences, M. Campbell a creusé les trous verticalement et les a laissés ouverts de façon à voir par l'ouverture supérieure du moufle, la fusion du sulfure et les phénomènes qui l'accompagnaient. Il a également percé la barre d'acier en des points plus ou moins éloignés, et il a rempli ces nouveaux trous d'amiant concassé. On sait que ce corps a la propriété d'absorber les oxydes métalliques.

Les sulfures que l'auteur a employés sont : le sulfure de fer ordinaire, un sous-sulfure de fer, un oxysulfure de fer, le sulfure de cuivre, un mélange de sulfure de cuivre et d'oxysulfure de fer, un mélange du sulfure de nickel Ni^4S^3 et d'oxysulfure de fer.

Le sous-sulfure de fer pur a été préparé en chauffant le sulfure ordinaire avec un peu de soufre, de façon à réduire l'oxyde s'il y en avait, puis en introduisant dans le creuset du fil de clavecin jusqu'à ce que ce dernier cesse de se dissoudre dans le sulfure fondu. Ce sous-sulfure a une couleur gris jaunâtre ; il est dur et cassant. Il renferme 22,66 0/0 de soufre et 75,59 de fer. Sa composition correspond donc sensiblement à la formule Fe^2S .

L'oxysulfure de fer a été obtenu en fondant rapidement dans un creuset en terre réfractaire un mélange de sulfure ordinaire (400 gr.) et d'oxyde magnétique Fe^3O^4 (13 gr.) en poudre fine. Cet oxysulfure est absorbé très rapidement par les parois du creuset, dès qu'il est fondu. Il renferme 68,07 0/0 de fer, 21,68 0/0 de soufre et environ 10 0/0 d'oxygène, ce qui conduit à peu près à la formule Fe^2OS ou $(\text{FeO} + \text{FeS})$.

Le sulfure de nickel Ni^4S^3 s'obtient en chauffant du nickel avec un grand excès de soufre dans un creuset luté.

Voici les résultats obtenus par l'auteur au point de vue de la diffusion de ces sulfures :

Le sulfure de fer, de même que le sous-sulfure et le sulfure cuivreux seul fondent sans diffuser à travers l'acier.

L'oxysulfure de fer et le sulfure cuivreux, lorsqu'il est mélangé à de l'oxysulfure, diffusent facilement à la température du rouge blanc. Le sulfure de nickel reste intact dans les mêmes conditions.

La diffusion ne se fait pas également : la majeure partie des sulfures se rassemble dans la partie inférieure de la barre d'acier, ce qui montre l'influence de la densité.

Pour expliquer les différences observées entre les divers sulfures, l'auteur admet que les pores de l'acier au rouge sont très fines et que, seul, l'oxysulfure de fer possède une mobilité assez grande pour y pénétrer, en entraînant toutefois du sulfure cuivreux lorsque celui-ci lui est mélangé.

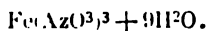
P. FREUNDLER.

Sur l'influence de la chauffe et du carbone sur la solubilité du phosphore dans les aciers ; E. D. CAMPBELL et S. C. BABCOCK (*Am. chem. Journ.*, t. 48, p. 719). — On sait que les aciers phosphorés sont d'autant plus cassants qu'ils renferment plus de charbon et qu'ils ont été chauffés plus haut. Les auteurs ont eu l'idée que la chauffe de l'acier devait changer les propriétés du phosphore et diminuer la résistance du métal.

Ils ont traité divers échantillons d'acier doux, d'acier Bessemer, etc., par des solutions de chlorure mercurique, et ils ont pu constater que plus l'acier avait été chauffé haut, plus il renfermait de phosphore insoluble dans le chlorure mercurique, mais que cet effet ne se faisait sentir que lorsque l'acier renfermait des proportions de charbon assez notables.

P. FREUNDLER.

Décomposition électrolytique du nitrate et du sulfate ferrique ; U. ANTONY et G. GIGLI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, I, p. 293). — Le nitrate ferrique employé a été préparé en évaporant dans le vide, sur de l'acide sulfurique, le produit de la réaction de l'acide nitrique en grand excès sur du fer métallique : on obtient ainsi de petits cristaux incolores qui répondent à la formule

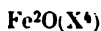


Ces cristaux se dissolvent dans l'eau en se décomposant, car le liquide se colore en jaune intense.

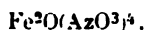
Les auteurs ont encore préparé le nitrate ferrique d'une autre façon : on dissout de l'hydrate ferrique dans de l'acide nitrique,

puis on chauffe jusqu'à obtention du nitrate basique coloré en jaune clair et on évapore la solution dans le vide sur de l'acide sulfurique. Le produit sirupeux est alors dissous dans de l'eau, puis on titre l'acide nitrique et l'on rajoute la quantité d'acide qui manque pour avoir une solution titrée de nitrate ferrique. Les solutions de nitrate ferrique ne sont jamais parfaitement incolores ; elles se colorent toujours un peu avec le temps et par l'action de l'air. La décomposition est d'autant plus rapide que la dilution est plus grande, ce que l'on remarque à la coloration. Comme le nitrate ferrique est incolore, la coloration de ses solutions concentrées est due, d'après Mendelejeff, à la formation d'un sel basique.

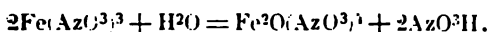
Comme nous venons de le dire, le nitrate ferrique cristallisé s'altère en présence d'eau, donnant un liquide coloré et dégageant de l'acide nitrique ; si donc on vient à chauffer une telle solution de nitrate renfermant un grand excès d'acide nitrique, elle se colore toujours en jaune. Ce changement de couleur est dû, d'après Mendelejeff, à la formation d'un nitrate basique



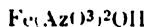
c'est-à-dire du nitrate basique de Schoenbein :



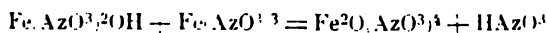
On peut donc admettre que, par l'action de l'eau sur le nitrate ferrique, la réaction suivante prend naissance :



Cette réaction, d'après les auteurs, ne serait pas une réaction hydrolytique, car elle n'est pas provoquée par l'eau et ses ions, puisqu'elle n'a lieu qu'avec une grande quantité d'eau. Cette réaction est plutôt analogue à celle qui a lieu entre l'eau et le nitrate de bismuth ou entre l'eau et le trichlorure d'antimoine. L'eau venant en contact avec le nitrate ferrique, même en solution concentrée, peut tendre à former proportionnellement à sa masse le composé



mais ce dernier, se trouvant en présence de nitrate ferrique, réagit à son tour selon l'équation suivante :

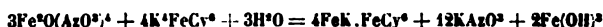


il se forme dans ce cas le nitrate basique de Schoenbein. L'acide

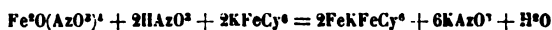
nitrique prenant naissance dans ces deux réactions ne peut agir sur ce dérivé, car des deux composés



ce sera ce dernier qui sera le plus stable dans ces conditions. Ces deux réactions se poursuivent ainsi jusqu'à ce qu'il n'y ait plus en solution que le nitrate basique de Schoenbein. Sur ce dernier, le ferrocyanure de potassium réagit comme si le fer était en rapport par toutes ses valences avec le résidu halogéné. Ceci provient de ce que ce nitrate basique n'étant pas un produit direct de décomposition électrolytique, sa formation n'est pas déterminée par une masse d'eau suffisante pour annuler l'action que peut exercer l'acide nitrique qui se forme nécessairement; cette action s'exerce, si ce n'est pas sur lui, sur les produits de formation ultérieure, et quand intervient le ferrocyanure il agit selon l'équation



mais l'hydrate ferrique formé agit immédiatement avec l'acide nitrique formé et donnera du nitrate ferrique; il est donc nécessaire de tenir compte de l'acide nitrique dans l'équation



et, par ce fait, le ferrocyanure ne peut déceler les traces de décomposition.

Quant à la décomposition hydrolytique du nitrate ferrique, nous pouvons en conclure que :

1° La décomposition s'effectue en un temps à peu près égal et suivant le même régime que pour le chlorure; il se forme tout d'abord des dérivés mono- et bihydroxylés, puis il se forme de l'hydrate ferrique soluble de Graham;

2° Pour les solutions concentrées, la décomposition n'est pas appréciable, parce que le nitrate monohydroxylé qui pourrait se former par l'action de l'eau sur le nitrate, réagit avec le nitrate lui-même pour donner le nitrate oxyde de Schoenbein. Ce dernier donne avec le ferrocyanure du bleu soluble et de l'hydrate ferrique;

3° Les dérivés mono- et bihydroxylés peuvent être considérés non comme des sels basiques, mais comme des dérivés des acides dinitrique et orthonitrique



et ceci explique le fait d'être incolore, contrairement à ce qui en est pour les sels basiques de fer et des autres métaux;

1° Les divers équilibres qui se manifestent dans les solutions ne sont stables que lorsque les causes qui les déterminent demeurent stables aussi. En les altérant, par exemple en ajoutant du ferrocyanure de potassium, le sel ferrique se reconstitue dans sa totalité et les phénomènes dus à l'hydrolyse sont annulés.

Le sulfate ferrique est incolore ; ses solutions étant toujours plus ou moins colorées, il faut aussi admettre dans ce cas qu'en présence d'eau il se forme aussi des réactions hydrolytiques. Pour ces expériences, les auteurs sont partis du sulfate basique de fer et l'ont transformé en sulfate ferrique en lui ajoutant la quantité théorique d'acide sulfurique. Il résulte de ces expériences que :

1° Le sulfate ferrique subit une décomposition hydrolytique complète en acide sulfurique et hydrate ferrique ; ce dernier ne peut prendre l'état colloïdal ;

2° Dans cette décomposition, il se forme le sulfate monohydraté soluble, puis l'hydrate peu soluble ; ces hydrates sont de véritables sels basiques, comme le montre leur couleur rappelant celle de l'hydrate ferrique ;

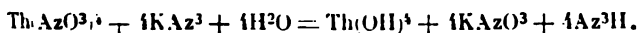
3° Le sulfate peut être aussi complètement reconstitué quand on rompt l'équilibre en ajoutant du ferrocyanure et que la quantité d'eau n'est pas suffisante pour empêcher l'acide sulfurique d'agir sur l'hydrate ferrique qui se forme nécessairement.

G. F. JACBERT.

Sur la séparation du thorium des autres terres rares au moyen de l'azoture de potassium ; L.-M. DENNIS (*Journ. of Am. Chem. Soc.*, t. 18, p. 947). — L'auteur a montré précédemment que l'azoture de potassium Az^3K précipitait les sels de thorium L.-M. Dennis et F. L. Kortright. *Zeitsch. f. anorg. Chem.*, t. 6, p. 35.

La solution d'azoture de potassium qu'il emploie, se prépare en saturant exactement une solution diluée d'acide azothydrique par la potasse caustique, et en rajoutant ensuite une goutte d'acide. Elle renferme de 0,2 à 0,3 grammes de sel par litre.

L'azoture de potassium précipite les sels de thorium, à l'ébullition seulement, à l'état d'hydrate, qu'on lave, qu'on sèche et qu'on transforme en oxyde ThO_2 par calcination. La réaction est représentée par l'équation :



L'acide azothydrique est donc mis en liberté. On peut le vérifier en opérant la précipitation dans un ballon fermé par un bouchon

traversé par deux tubes, de façon à permettre le passage d'un rapide courant d'air dans le liquide. Le tube abducteur est mis en communication avec un flacon laveur, renfermant de l'azotate d'argent. De cette façon, tout l'acide azothydrique qui se dégage est précipité à l'état de sel d'argent; on peut ensuite le doser en transformant l'azoture d'argent en chlorure.

L'auteur s'est assuré ainsi, que la quantité d'acide azothydrique qui se dégage correspond bien à celle qu'indique l'équation ci-dessus, et que le thorium est précipité complètement.

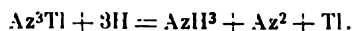
Il a étudié également l'action de l'azoture de potassium sur les sels de lanthane, de cerium et de didyme, et il a reconnu que ces composés ne sont jamais précipités. La séparation du thorium s'effectue donc d'une façon complète au moyen de l'azoture de potassium.

P. FREUNDLER.

Sur quelques nouveaux composés du thallium et sur l'azoture de thallium TlAz^3 ; L. M. DENNIS, Martha DOAN et C. GILL (*Journ. of. Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 970). — L'azoture thalleux TlAz^3 s'obtient en précipitant le sulfate thalleux par une solution concentrée d'azoture de potassium, renfermant un peu d'acide azothydrique libre. C'est un précipité blanc qui cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles orthorhombiques colorées en jaune pâle. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide. Il n'est pas doué de propriétés explosibles et fond sans décomposition à 334° , dans une atmosphère d'acide carbonique.

Les cristaux d'azoture thalleux s'altèrent peu à peu à la lumière en brunissant et en se recouvrant d'une couche d'oxyde thalleux.

Lorsqu'on chauffe l'azoture thalleux dans un courant d'hydrogène sec, il est réduit complètement suivant l'équation



En recueillant les produits de la réaction dans une solution titrée d'acide chlorhydrique, on peut constater que la quantité d'ammoniaque formée correspond au tiers de l'azote contenu dans l'azoture.

Azoture thallosa-thallique $\text{TlAz}^3 \cdot \text{TlAz}^9$. — L'hydrate thallique se dissout dans une solution aqueuse chaude d'acide azothydrique. Si on abandonne la liqueur ainsi obtenue à la température ordinaire, elle se décompose; l'acide azothydrique se dégage et l'hydrate thallique se reprécipite. Par contre, en évaporant la solution dans le vide à 0° , on obtient des aiguilles jaunes qui détonent facilement par le choc ou par échauffement, et qui répondent à la formule brute $(\text{TlAz}^6)^n$.

Ce sel est décomposé facilement par l'eau bouillante, qui le double en hydrate thallique et en azoture thalleux; aussi les auteurs lui attribuent-ils la formule plus complexe $\text{TiAz}^3.\text{TiAz}^2$.

L'analyse de ce sel a été faite de la façon suivante : le thallium a été dosé par le permanganate après avoir été réduit par l'acide sulfureux. Quant à l'azote, on l'a déterminé volumétriquement, en chauffant l'azoture mélangé à de l'oxyde de cuivre dans un tube à combustion, relié à un nitromètre et dans lequel passait un courant d'acide carbonique.

Tellurate thalleux Ti^2TeO^4 . — Ce sel a été obtenu en précipitant une solution d'hydrate thalleux par l'acide tellurique. C'est un précipité blanc, amorphe, peu soluble dans l'eau, et qu'il a été impossible de faire cristalliser.

On a dosé le tellure de ce sel en le précipitant par le sucre en présence d'un alcali (Keistner, *Zeitsch. f. Anorg. Chemie*, t. 14, p. 112). Le précipité, composé d'oxyde tellureux et d'un peu de thallium, a été lavé à l'acide azotique, puis à l'eau, et le résidu a été séché et calciné.

Cyanoplatinite thalleux $\text{Ti}^2\text{Pt}(\text{CAz})^4$. — Ce sel prend naissance lorsqu'on neutralise une solution d'acide cyanoplatineux (Schafarik, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 66, p. 401), par l'hydrate thalleux. Elle cristallise en lames minces appartenant probablement au système triclinique.

P. FREUNDLER.

Sulfures doubles d'or et d'autres métaux ou action du soufre au rouge sur les alliages d'or; J. S. MACLAURIN (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1269; 8.96.). — L'auteur, voulant étudier l'action des solutions de cyanure de potassium sur les minerais naturels sulfurés et aurifères, avait essayé aussi de préparer des sulfures artificiels contenant de l'or. On ne peut réussir à combiner directement le soufre à l'or pur, mais on y arrive si l'or est allié. Ainsi, M. Pattison Muir avait décrit un sulfure $5\text{Au}^2\text{S}.2\text{Au}^2\text{S}^3$ obtenu par l'action de la vapeur de soufre sur un alliage d'or et d'argent en fusion.

L'auteur a de même cherché à sulfurer l'or en faisant barboter de la vapeur de soufre dans un petit creuset renfermant un alliage d'or et d'argent en fusion sous une couche de bryax. L'analyse des produits ainsi engendrés montre que le soufre se combine à l'or pour former un sulfure aureux Au^2S uni au sulfure d'argent, il paraît même se former un composé défini $\text{Au}^2\text{S}.\text{Ag}^2\text{S}$ ou AuAgS .

On trouve pareillement que le soufre passe à l'état de Au^2S , lorsqu'on sulfure par le même procédé, l'or allié au plomb, au fer ou

au cuivre. Le plomb sulfuré renfermant 28,6 0/0 de sulfure aureux ressemble à la galène, mais est de couleur plus sombre. Le sulfure d'or et de fer (82 3/5 de sulfure ferreux FeS , 16 0/0 de Au^{S}), par calcination à plusieurs reprises avec un excès de soufre, tend vers la composition $\text{Au}^{\text{S}}.\text{FeS}^2$.

L. BOURGEOIS.

Sur les poids relatifs d'or et d'argent dissous par les solutions de cyanure de potassium agissant sur des alliages de ces deux métaux; J. L. MACLAURIN (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1276; 8.96).

— L'auteur a observé qu'une solution de cyanure de potassium, agissant sur un alliage quelconque d'or et d'argent, dissout des quantités de ces deux métaux proportionnelles aux poids de ces métaux composant l'alliage. Il fait voir qu'il n'y a qu'une contradiction apparente entre ce résultat et celui qu'il avait annoncé antérieurement (*Ibid.*, t. 67, p. 199), savoir que, toutes choses égales d'ailleurs, les quantités d'or et d'argent dissoutes dans l'unité de temps par une solution de cyanure de potassium agissant sur l'un de ces métaux, sont entre elles comme les poids atomiques de ceux-ci.

L. BOURGEOIS.

Sur la préparation du ferricyanure d'ammonium; N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 25). — Quand on examine les diverses méthodes citées dans la littérature pour la préparation du ferricyanure d'ammonium, on voit qu'aucune ne répond au but proposé, soit au point de vue de la pureté, soit au point de vue du rendement. L'auteur propose la méthode suivante, qui lui a donné de bons résultats :

On prépare, au moyen du ferricyanure de potassium, le ferricyanure d'argent; on le recueille sur un filtre et on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage, additionnée d'un sel ferreux, ne donne plus la réaction des ferricyanures. Le précipité est ensuite séché et pesé, puis on le met à digérer avec la quantité calculée de chlorure d'ammonium correspondant à la quantité de ferricyanure d'argent. Immédiatement il se produit une double décomposition et il ne reste plus qu'à filtrer pour éliminer le chlorure d'argent et évaporer le liquide filtré; de cette façon, on peut préparer en quantité quelconque du ferricyanure d'ammonium à l'état chimiquement pur. Ce procédé permet, en outre, de préparer non seulement le sel, mais aussi une solution quelconque titrée de ferricyanure d'ammonium.

Le ferricyanure d'ammonium se présente en petits cristaux verts

qui s'altèrent à l'air en se colorant en bleu ; les solutions aqueuses, par contre, diluées ou concentrées, se conservent parfaitement bien.

G. F. JAUBERT.

Contributions à l'étude des ruthénocyanures; Jas Lewis HOWE (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 981). — Le ruthénocyanure de potassium, a été préparé par M. Joly, en fondant du nitrosoruthénochlorure d'ammonium avec du cyanure de potassium (*C. R.*, t. 108, p. 854).

L'auteur l'a obtenu par un certain nombre d'autres procédés qui sont les suivants :

1° Fusion du nitrosoruthénochlorure de potassium avec le cyanure de potassium. Les rendements sont meilleurs que lorsqu'on emploie le sel d'ammonium ;

2° Fusion du trichlorure de ruthénium RuCl_3 avec du cyanure de potassium ;

3° Fusion du ruthénium métallique avec le cyanure de potassium et la potasse caustique. Ces deux procédés ne donnent pas de bons rendements ;

4° Ébullition prolongée d'une dissolution du nitrosohydrate de ruthénium (Joly, *loc. cit.*) dans du cyanure de potassium ;

5° Ébullition prolongée du trichlorure ou du nitrosochlorure de ruthénium avec une solution concentrée de cyanure de potassium. Dans ce cas, le ruthénocyanure obtenu est mélangé d'un produit bleu verdâtre qui cristallise en prismes hexagonaux et dont on reparlera plus loin ;

6° Enfin, on obtient de bons rendements en fondant le ruthénium avec un mélange de potasse et d'azotate de potassium et en chauffant le ruthénate de potassium ainsi obtenu avec une solution de cyanure de potassium.

Il ne se forme pas de ruthénocyanure de potassium lorsqu'on fond le ruthénium métallique avec du cyanure de potassium ; on n'obtient pas de meilleurs résultats par la méthode de Weselsky, qui consiste à verser de l'acide cyanhydrique dans une solution de nitrosochlorure ou de chlorure de ruthénium renfermant du carbonate de baryum en suspension. Il se précipite seulement un produit gélatineux soluble dans la potasse bouillante et qui détone lorsqu'on le chauffe.

Les réactions des ruthénocyanures sont les suivantes :

Avec les terres alcalines, pas de précipité ;

Avec l'acétate de plomb, précipité blanc, soluble dans l'acide azotique ;

Avec l'azotate d'argent, précipité blanc, opaque, insoluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique ;

Avec le chlorure ferrique, précipité pourpre, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans les solutions salines ; ce précipité est décomposé par les alcalis, comme le bleu de Prusse ;

Avec le sulfate ferreux, précipité bleu pâle qui devient pourpre à l'air ou en présence d'un oxydant (eau de brome) ;

Avec le sulfate de cuivre, précipité vert pâle ;

Avec les sels de zinc, d'étain, de mercure, précipités blancs, insolubles dans l'acide chlorhydrique ;

Avec les sels de cadmium, précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant ;

Avec ceux de bismuth, précipité blanc, insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique ;

Avec les sels de nickel, précipité vert, virant au bleu par l'acide chlorhydrique ;

Avec les sels de cobalt, précipité rouge pâle, insoluble dans l'acide chlorhydrique ;

Avec ceux de platine, précipité vert jaunâtre, insoluble dans l'acide chlorhydrique ;

Avec les sels de manganèse, précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique ;

Avec les sels d'or, précipité noir qui se forme peu à peu.

L'eau de brome et l'iode colorent en rouge sang les solutions du ruthénocyanure. L'hydrogène sulfuré, les sulfures alcalins, l'acide thioacétique et l'acide azotique sont sans action.

Pour purifier le ruthénocyanure de potassium brut on peut le transformer en sel ferrique, laver celui-ci avec de l'eau acidulée et le décomposer ensuite par la baryte ; mais il est préférable de précipiter le sel de potassium par l'acétate de plomb ; on lave le sel de plomb à l'eau bouillante, puis on le décompose par l'acide sulfurique dilué ; on filtre, on ajoute un excès de carbonate de baryum, on filtre de nouveau et on évapore. On obtient ainsi un ruthénocyanure de baryum très pur. Les autres sels se préparent par double décomposition.

Le ruthénocyanure de potassium pur cristallise en tables blanches qui répondent à la formule $K^4Ru(CAz)^6 \cdot 3H^2O$. Il se décompose lorsqu'on le chauffe.

Les cristaux hexagonaux obtenus en chauffant le chlorure ou le nitroschlorure de ruthénium avec une solution concentrée de cyanure de potassium font explosion lorsqu'on les chauffe. En les faisant cristalliser un grand nombre de fois, l'auteur les a transformés

en ruthénocyanure de potassium, par suite d'une décomposition quelconque.

Le *ruthénocyanure de baryum* $\text{Ba}^2\text{Ru}(\text{CAz})^6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cristallise en prismes clinorhombiques jaune pâle, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Il perd 5,5 molécules d'eau de cristallisation à 100° , et se présente quelquefois sous forme de prismes hexagonaux. Pour analyser ce sel, l'auteur le chauffe dans un courant d'oxygène et recueille l'acide carbonique formé dans un appareil absorbant. Le résidu est ensuite réduit dans un courant d'hydrogène, de façon à transformer l'oxyde de ruthénium en ruthénium métallique, puis on le dissout dans l'acide chlorhydrique qui décompose le carbonate de baryum en laissant le ruthénium inattaqué. On dose ce dernier à l'état métallique.

P. FREUNDLER.

Détermination volumétrique du plomb ; A. LONGI et L. BONAVIA (*Gazz. chim. ital.*, 26, I, p. 327). — Dans cet important travail de plus de 75 pages, les auteurs passent en revue les diverses méthodes volumétriques pour le dosage du plomb.

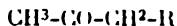
G. F. JAUBERT.

Remarques sur le dosage du phosphore dans l'acier et le fer forgé ; Georges AUCHY (*Journ., of Am. chem. Soc.*, t. 48, p. 955). — L'auteur passe en revue les méthodes les plus récentes de dosage du phosphore, dans l'acier et dans le fer doux, et il propose quelques modifications de détail en ce qui concerne la réduction par le zinc.

P. FREUNDLER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Action de l'acide nitrique sur les aldéhydes aliphatiques ; G. PONZIO (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 423). — Fileti et l'auteur ont déjà démontré que l'acide nitrique transforme les cétones de la formule



en isonitrosocétone, laquelle se décompose en partie en α -dicétone, en hydroxylamine et en dinitrocarbure.

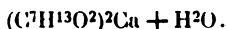
L'auteur s'est proposé d'étudier l'action de l'acide nitrique sur

les aldéhydes, pour voir si ils se comportent comme les cétones et donnent des isonitrosoaldéhydes, et par transformation de ces derniers des cétones-aldéhydes et des dinitrocarbures

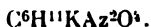


La réaction marche, en effet, dans le sens indiqué ci-dessus, quoique l'auteur n'ait pu isoler ni le composé isonitrosé ni la cétone-aldéhyde et séparer ces différents corps de l'acide gras qui provient de l'oxydation de l'aldéhyde. L'auteur a toujours pu isoler l'hydroxylamine et le dinitrocarbure.

Aldéhyde onanthylique. — On chauffe dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant, 5 grammes d'aldéhyde avec 20 grammes d'acide nitrique à 20 0/0 ; il se produit une réaction très tranquille, et au bout d'une heure environ, l'adjonction d'eau sépare un liquide acide (dans lequel on rencontre beaucoup d'hydroxylamine) d'une huile pesante que l'on traite avec une solution de carbonate de sodium et que l'on extrait par l'éther pour enlever l'aldéhyde non transformée. La solution alcaline convenablement évaporée au bain-marie, laisse déposer la plus grande partie du dinitrohexane potassique, tandis que le sel de l'acide heptylique reste en solution. Ce dernier a été caractérisé par son sel de chaux que l'on fait cristalliser de l'alcool. Il correspond à la formule



Le sel potassique du dinitrohexane représente environ 4 0/0 du poids de l'aldéhyde employée ; cristallisé deux fois dans l'alcool, il se présente sous forme de lamelles jaunes correspondant à la formule



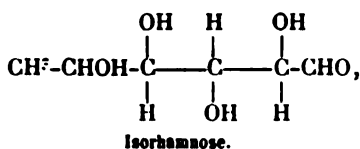
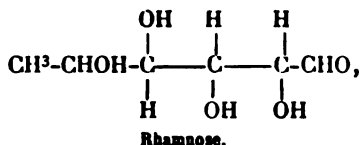
Aldéhyde isovalérique. — On opère comme ci-dessus, mais en chauffant un peu moins longtemps ; il se forme aussi de l'hydroxylamine. Le sel potassique du dinitrocarbure a été préparé à l'état pur, mais comme il se décompose il n'a pu être analysé.

Aldéhyde isobutylique. — La formation de dinitropropane en traitant l'aldéhyde isobutylique par l'acide nitrique a déjà été observée par Chancel.

L'auteur a dû limiter à ces quelques expériences ses recherches sur l'oxydation des aldéhydes à cause de la grande facilité avec laquelle les aldéhydes de la série grasse se polymérisent.

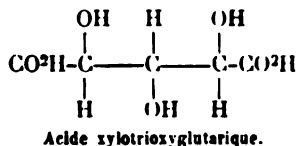
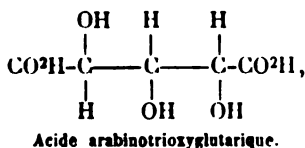
Sur l'isorhamnose; Emil FISCHER et Heinrich HERBORN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1964). — Les auteurs ont préparé une méthylpentose nouvelle, l'isorhamnose, qui est avec le rhamnose dans la même relation que le glucose est au mannose.

Il y a donc actuellement 4 méthylpentoses connues : la rhamnose, le quinovose, le fucose et l'isorhamnose. D'après son mode de préparation, l'isorhamnose ne peut différer du rhamnose que par la configuration autour du dernier atome de carbone asymétrique : les 2 méthylpentoses ont donc les formules stéréochimiques suivantes :



Les 2 aldoses fournissent avec la phénylhydrazine la même osazone.

A l'oxydation, le rhamnose fournit l'acide arabino-trioxyglutarique lévogyre, et l'isorhamnose, au contraire, l'acide xylotrioxyglutarique inactif, ce qui est bien d'accord avec les formules citées puisqu'on sait que l'oxydation élimine le groupe méthylé.



Mode opératoire. — *Préparation de l'acide rhamnonique.* L'oxydation du rhamnose a été opérée d'après les indications de Will et Peters. On dissout 500 grammes de rhamnose dans 3 l

d'eau chaude, on refroidit à 20° et on ajoute 1 kilogramme de brome. Celui-ci se dissout peu à peu; au bout de quelques jours, on chasse l'excès de brome le plus rapidement possible, pour éviter une altération possible de l'acide rhamnonique.

On élimine l'acide bromhydrique au moyen de carbonate de plomb fraîchement précipité, en quantité juste suffisante, on se débarrasse du plomb par l'hydrogène sulfuré, de l'excès de celui-ci par ébullition, et des dernières traces d'acide bromhydrique au moyen d'oxyde d'argent. On décolore et on enlève par réduction l'argent dissous; enfin, on évapore dans le vide la liqueur filtrée.

La lactone rhamnonique cristallise par refroidissement (rendement 80 0/0 du rendement théorique); la lactone peut être purifiée par cristallisation dans l'acétone (100 parties d'acétone dissolvent 3,85 de lactone à 20°).

Le sel de brucine, obtenu par une ébullition d'une demi-heure de la lactone en solution aqueuse avec la brucine et évaporation subséquente, cristallise bien et peut être purifié par solution dans l'alcool bouillant (3 parties) et refroidissement.

Acide isorhamnonique. — Il s'obtient par l'action de la pyridine sur la lactone rhamnonique à l'autoclave à 150-155°. Les proportions sont les suivantes : 200 grammes de lactone dissous dans 1 litre d'eau, puis 170 grammes de pyridine; la durée de chauffe est de trois heures. L'opération est conduite comme d'habitude : traitement à l'eau de baryte pour éliminer la pyridine, puis à l'acide sulfurique pour précipiter la baryte; enfin, décoloration et évaporation. La lactone rhamnonique se précipite : on la lave à l'acétone froid, on recupère environ 25 0/0 de lactone. L'acétone fournit finalement un sirop incristallisable, renfermant tout l'acide isorhamnonique et encore beaucoup d'acide rhamnonique. On sépare ces deux acides à l'aide de leurs sels de brucine; le rhamnonate est beaucoup plus soluble dans l'alcool absolu chaud que l'isorhamnonate (rendement en isorhamnonate de brucine : 115 grammes).

On se débarrasse de la brucine par la baryte qui la précipite; on filtre, on évapore à siccité les eaux-mères et on fait bouillir le résidu avec de l'alcool qui enlève l'excès d'alcaloïde.

On dissout le sel de baryum dans l'eau, on précipite la baryte par l'acide sulfurique, on filtre et on évapore. On a ainsi un mélange d'acide isorhamnonique et de lactone. On extrait le sirop avec de l'éther acétique bouillant; celui-ci abandonne par refroidissement la lactone en cristaux peu colorés. Elle fond entre 152° et 154°; chauffée rapidement, elle brunit vers 190-200°, elle est très

soluble dans l'eau et s'y transforme vite en acide; ce qui se traduit par la variation du pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D^{20} = -62.02$$

$$[\alpha]_D^{20} = -46.00 \text{ au bout de vingt minutes.}$$

$$[\alpha]_D^{20} = -5.21 \text{ au bout de 24 heures.}$$

et la liqueur est très acide.

Si on opère rapidement, on peut faire cristalliser la lactone dans l'alcool méthylique ou l'alcool éthylique à chaud; si l'opération est menée trop lentement, il y a éthérification; enfin, la solubilité est très faible dans l'acétone, l'éther acétique et l'éther ordinaire. On a préparé le sel de brucine très soluble dans l'eau et fondant à 165°. On a également obtenu la phénylhydrazide très soluble dans l'eau et très peu soluble dans l'acétone : elle fond à 152° après s'être ramollie à 148°.

Transformation en acide xylotrioxyglutarique. — L'oxydation a été effectuée par la méthode que Will et Peters ont indiquée à propos du rhamnose, avec cette différence qu'il est nécessaire d'employer une plus grande quantité d'acide azotique (16 grammes d'acide de densité 1,20 pour 4 grammes de lactone).

L'acide brut obtenu fond à 145°, mais, par cristallisation dans l'éther acétique, le point de fusion s'élève à 152°, comme l'acide xylotrioxyglutarique; il est inactif et, par conséquent, identique avec celui-ci.

Transformation en isorhamnose. — Par réduction, au moyen d'amalgame de sodium à 2 1 2 0 0 (12 parties), la lactone isorhamnonique est transformée en un sucre réducteur, l'isorhamnose qui n'a été obtenu jusqu'ici que sous forme d'un sirop à saveur sucrée. Ce sucre est très soluble dans l'eau et l'alcool et a un pouvoir rotatoire spécifique lévogyre supérieur en valeur absolue à 30°.

La phénylhydrazone est très soluble et présente peu d'aptitude à la cristallisation; l'osazone est identique à celle du rhamnose.

L'éthylmercaptal peut être obtenu cristallisé; il fond à 97-98° et se concrète par refroidissement, il peut même distiller en se décomposant partiellement. Ce produit est beaucoup plus soluble dans l'eau que les mercaptals des autres glucoses; il est également soluble dans l'alcool, mais, au contraire, peu soluble dans l'éther et insoluble dans la ligroïne.

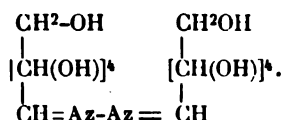
Par ébullition avec l'acide chlorhydrique étendu, l'isorhamnose,

comme les autres méthylpentoses, se transforme en δ -méthylfurfurol qui peut être caractérisé par la coloration jaune orangé qu'il donne avec l'acétate d'aniline et la coloration vert foncé avec l'acide sulfurique.

Enfin, l'isorhamnose se condense avec l'acide cyanhydrique : il se forme vraisemblablement deux acides isorhamnohexoniques; l'un d'eux donne une phénylhydrazide soluble dans l'eau, mais peu soluble dans l'alcool froid; la quantité de matière n'a pas suffi pour une étude plus approfondie.

L. SIMON.

Aldazines, cétazines et benzosaxones des aldoses et des cétooses; E. DAVIDIS (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2308). — *Glucosaldazine*

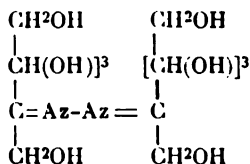


— Le glucose est chauffé au bain-marie, en solution méthylalcoolique, avec une demi-molécule d'hydrate d'hydrazine. La réaction est terminée au bout de deux à trois heures; on décante alors et on verse dans l'éther absolu additionné d'une petite quantité d'acétone qui s'empare de l'hydrazine en excès. L'aldazine se précipite; elle constitue une poudre microcristalline, blanche, très hygroscopique, facilement soluble dans l'eau et l'alcool méthylique, insoluble dans l'éther, le chloroforme et le benzène. Ce corps se ramollit à 80° et fond complètement vers 100°.

Les hydracides dédoublent l'aldazine en ses générateurs.

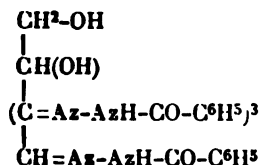
Arabinose-aldazine. — Ce corps est très semblable au précédent.

Fructose-aldazine



— Cette cétazine est une poudre légèrement jaune, moins hygroscopique que la glucose-aldazine.

L'auteur désigne sous le nom de benzosaxones les combinaisons de la benzhydrazide (1 mol.) avec les sucres (1 mol.).

Glucose-benzosazone

— Le glucose (1 gr.) est dissous avec la benzhydrazide (3^{gr},2) dans l'eau (1/2 lit.) additionnée de lessive de soude (20 gouttes de lessive à 1,23). On chauffe une demi-heure au bain-marie. L'osazone qui se sépare est lavée à l'eau. Elle fond à 256-257°, est insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool. Elle se dissout dans les alcalis d'où l'acide acétique la reprécipite sans altération. Les acides minéraux séparent 4 molécules de benzhydrazide.

On obtient cette même osazone en partant du lévulose.

E. BLAISE.

Cryoscopie de quelques acétates de bases faibles ; I. ZOPPELLARI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, I, p. 255). — Ghira a étudié la cryoscopie de quelques acétates de bases faibles, soit en solution benzénique, soit en solution aqueuse. Les acétates expérimentés étaient ceux d'aniline, de pyridine, de diéthylaniline, de nicotine, de quinoléine, de propylamine, de triéthylamine, d'allylamine, de diisoamylamine, de diisobutylamine, de diéthylamine, de pipéridine et de conidine. Seuls les acétates de diisoamylamine, de diisobutylamine, de diéthylamine et de pipéridine sont solides, tandis que les autres sont tous liquides.

Les résultats des expériences cryoscopiques en solution benzénique donnent, en général, pour les corps liquides, des chiffres presque normaux, excepté pour les acétates d'aniline et de diéthylaniline, qui, en solution diluée, donnent des valeurs assez élevées; pour les corps solides, les valeurs obtenues sont, au contraire, très petites.

Tous les abaisséments observés sont très faibles. Ghira crut tout d'abord que cette anomalie devait être en rapport avec la faculté de cristalliser, mais l'acétate de triéthylamine, qui est liquide, donne aussi un coefficient d'abaissement très faible.

L'auteur suppose que ces anomalies proviennent de la présence d'acétates de bases monoacides constitués de deux molécules d'acide acétique et d'une de base. Il a entrepris la préparation et l'étude analytique de ces diverses substances. Leur préparation présente certaines difficultés.

On arrive à un bon résultat en mélangeant des quantités équimoléculaires de base et d'acide acétique anhydre. Le résultat de toutes les analyses montre que ces sels sont composés d'une molécule de base et d'une molécule d'acide, sauf pour les sels de phénylhydrazine qui sont formés d'une molécule de base et deux d'acide. Il est possible que ce dernier sel n'ait été qu'un mélange d'acétate de phénylhydrazine et d'acétate d'acétophénylhydrazine. Cette hypothèse est assez probable, car ce sel se décompose très facilement. Les abaisséments moléculaires observés sont normaux pour l'acétate de picoline, tandis que l'on observe des valeurs plus élevées pour l'acétate d'aniline et de diéthylaniline. Pour l'acétate de dipropylamine, on a des valeurs assez petites, et encore plus petites pour l'acétate de phénylhydrazine.

Les valeurs élevées que l'on rencontre pour les acétates d'aniline, d'éthylaniline et de diéthylaniline, sont la somme de l'abaissement de l'acide et de celui de la base, ce qui démontre que l'on a un mélange de base qui a une valeur normale et d'acide qui a une valeur anormale. Pour les acétates de diéthylamine de coniine de dipropylamine, de diisoamylamine et de pipéridine, on observe des abaisséments moléculaires anormaux quand on admet la formule la plus simple qui correspond à l'analyse, aussi l'auteur fait deux hypothèses : ou ces acétates se scindent en solution en donnant des acétates formés de deux molécules d'acide et d'une de base, comme nous en connaissons pour les métaux alcalins dont les acétates ont la propriété de se combiner à une seconde molécule d'acide acétique ; la seconde hypothèse serait qu'en solution benzénique, la molécule de ces acétates se double. Les chiffres donnés par la première de ces hypothèses, concordent moins bien avec l'expérience que ceux fournis par la seconde.

Il semble, d'après l'auteur, qu'il n'y a pas de doute sur l'existence d'une corrélation entre l'énergie des bases et la facilité avec laquelle elles donnent des produits d'addition avec l'acide acétique, il y a un parallélisme complet entre les valeurs des constantes K et les abaisséments moléculaires.

G. F. JAUBERT.

Sur le nitrile malonique et sur quelques-uns de ses dérivés;
B. C. HESSE (*Am. chem. Journ.*, t. 48, p. 723). — Le nitrile malonique a été décrit par M. Henry (*C. R.*, t. 102, p. 1394) qui a obtenu également son dérivé argentique.

Pour le préparer, on part de l'éther cyanacétique qu'on traite à froid par un excès d'ammoniaque aqueuse à 28 0/0 ; on obtient ainsi la cyanacétamide $CAz.CH^3.COAzH^2$ (van't Hoff, *D. ch. G.*,

t. 7, p. 1382) qui cristallise en tables hexagonales, solubles dans l'eau, peu solubles dans les dissolvants organiques, et qui fond vers 120° en se décomposant. Si l'on remplace l'ammoniaque aqueuse par l'ammoniaque alcoolique, le rendement en cyanacétamide devient moins bon.

Une dissolution de cyanacétamide dans l'éther anhydre n'est attaquée par le sodium que si on l'additionne d'alcool. On obtient alors un *dérivé monosodé* $C^3H^3Az^2ONa$ sous forme d'une poudre jeune clair.

En traitant la cyanacétamide par le brome, en solution aqueuse, à froid, on la transforme en un *dérivé dibromé* $C^3H^3Az^2Br^2O$ cristallin, soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène bouillant et le chloroforme, peu soluble dans le sulfure de carbone et la ligroïne, qui fond vers $120^{\circ},5$ et qui se décompose à 160° en perdant du brome. Une solution alcoolique de cyanure de potassium réagit sur la dibromocyanacétamide en lui enlevant une partie de son brome.

Le nitrile malonique $CH^2(CAz)^2$ a été obtenu en chauffant au bain-marie un mélange intime de cyanacétamide et de perchlorure de phosphore, à poids égaux. On distille ensuite la masse sous pression réduite et on purifie le nitrile par des fractionnements répétés.

Le nitrile malonique se présente sous forme d'une substance solide, blanche, qui fond à 29° et qui distille à 99° sous 11 millimètres, à 109° sous 20 millimètres et à $219-220^{\circ}$ sous la pression normale. Il noircit spontanément lorsqu'on le conserve quelque temps à la lumière.

A froid, 1 partie de nitrile se dissout dans 7,5 parties d'eau, dans 2,5 parties d'alcool, dans 5 parties d'éther dans 10 parties d'acide acétique, dans 10 parties de chloroforme, dans 15 parties de benzène et dans 150 parties de ligroïne.

La soude caustique le dissout facilement sans l'altérer immédiatement. A la longue, elle le saponifie. Elle l'enlève totalement à une dissolution éthérée.

Le brome réagit sur le nitrile malonique en donnant naissance à un assez grand nombre de produits, dont deux seulement ont été isolés.

Lorsqu'on traite le nitrile (1 mol.) dissous dans la plus petite quantité d'eau possible, par le brome (1 mol.), en chauffant un peu pour terminer la réaction, on obtient un *dérivé monobromé* C^3HBrAz^2 , sous forme d'un sirop visqueux qui se solidifie peu à peu et qui fond alors à $65-66^{\circ}$. Ce composé est soluble dans les

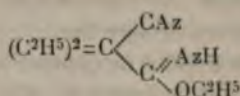
dissolvants organiques et peu soluble dans l'eau. Si l'on chauffe sa dissolution étherée avec du nitrite d'argent, on obtient de la dibromocyanacétamide. Les alcalis, l'oxyde de plomb, la chaux et le cyanure d'argent lui enlèvent du brome en le transformant en substances amorphes.

Le nitrile dibromomalonique $C^3Br^2Az^2$ se prépare comme le dérivé monobromé, en employant une quantité double de brome. Il est accompagné de produits huileux et amorphes. Il cristallise en paillettes fusibles à $123^{\circ},5-124^{\circ}$, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme bouillant, peu solubles dans le benzène et dans la ligroïne, insolubles dans l'eau.

M. L. Henry a décrit un dérivé argentique du nitrile malonique qu'il a préparé en précipitant une solution de ce dernier par l'azotate d'argent ammoniacal, et auquel il attribue la formule $C^3Ag^2Az^2$. Ce sel est en réalité un mélange des deux composés C^3HAgAz^2 et $C^3Ag^2Az^2$. Il se présente sous forme d'une poudre blanche soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique. Il jaunit à la lumière et détone vers 210° .

Lorsqu'on traite ce sel (25 gr.) par l'iodure d'éthyle, à froid, puis à chaud, on obtient un mélange d'éthylcarbylamine et de nitrile diéthylmalonique $(C^2H^5)^2C.(CAz)^2$. La réaction s'effectue aussi en présence d'éther, mais il faut alors chauffer le mélange en tube scellé à 100° pendant cinq heures, et l'on obtient en outre une certaine quantité d'éthylamine.

Le nitrile diéthylmalonique est une substance blanche cristalline, fusible à 44° , soluble dans les dissolvants organiques, peu soluble dans l'eau bouillante. Il est volatil avec la vapeur d'eau. La potasse alcoolique ne l'attaque pas. L'éthylate de sodium, à froid, le transforme partiellement en éther diéthylcyanacétimidoéthylque



tandis qu'à chaud, on obtient de la diéthylcyanacétamide.

Le nitrile diméthylmalonique $(CH^3)^2C.(CAz)^2$ a été préparé comme le dérivé éthylique. Il fond à $32-32^{\circ},5$ et se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'éther acétique; il est peu soluble dans le chloroforme et la ligroïne, et insoluble dans l'eau.

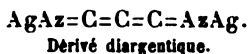
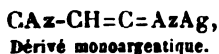
Le sodium ne réagit pas sur une dissolution de nitrile malonique dans l'éther absolu. En ajoutant de l'alcool, la réaction commence et il se dépose peu à peu une poudre jaunâtre qui renferme 28 0/0

de sodium et qui paraît être un mélange du *dérivé monosodé du nitrile malonique* et d'éthylate de sodium. Cette poudre brunit à l'air; elle se dissout dans l'eau et dans l'alcool; si l'on additionne ces solutions d'azotate d'argent, on obtient d'abord un précipité noir, puis un précipité blanc qui constitue probablement le sel diargentique décrit plus haut. Les acides décomposent ce *dérivé sodé en acide cyanhydrique* et en *nitrile malonique*.

Lorsqu'on chauffe ce *dérivé sodé* avec de l'iodure d'éthyle, en vase clos, à 100°, pendant huit heures, on obtient du nitrile diéthylmalonique (32 0/0 du rendement théorique), de la diéthylcyanacétamide, et des traces d'acide cyanhydrique et d'éthylcarbylamine.

Avec l'iodure de méthyle, la réaction est tout à fait analogue, sauf qu'on obtient du nitrile diméthylmalonique.

L'auteur se base sur la production de carbylamine dans cette réaction, pour attribuer aux dérivés argentiques et sodiques du nitrile malonique, des constitutions bizarres telle que les suivantes :

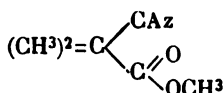


P. FREUNDLER.

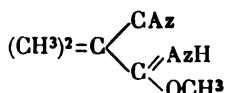
Action des éthers chlorocarboniques et des iodures alcooliques sur une dissolution alcoolique du nitrile malonique en présence d'alcool sodé; B. C. HESSE et J. U. NEF (*Am. chem. Journ.*, t. 48, p. 738). — En traitant une dissolution de nitrile malonique (5 gr.) dans de l'alcool absolu (175^{cc}) refroidi à — 15° et renfermant 1^{gr},75 de sodium, par du chlorocarbonate d'éthyle (8^{gr},5), les auteurs ont obtenu le *dérivé sodé de l'éther dicyanacétique* $\text{C}^6\text{H}^2\text{Az}^2\text{O}^2\text{Na}$, sous forme d'une poudre cristalline jaunâtre, soluble dans l'alcool, dans l'éther acétique, dans l'acide chlorhydrique; insoluble dans l'éther, le chloroforme et le benzène. Ce sel a été déjà décrit par M. Haller (*C. R.*, t. 444, p. 53). L'azotate d'argent précipite en blanc sa solution aqueuse.

Si l'on remplace dans la réaction précédente le chlorocarbonate d'éthyle par celui de méthyle, on obtient un mélange de nitrile malonique inaltéré, d'un corps cristallisé en tables clinorhombiques fusibles à 206°, solubles dans l'alcool, les alcalis et l'acide chlorhydrique, insolubles dans l'éther et les carbonates alcalins, et, enfin, du *dérivé monosodé du diacyanacétate de méthyle* $\text{C}^5\text{H}^3\text{Az}^2\text{O}^2\text{Na}$. Ce sel est tout à fait semblable au *dérivé éthylique*, sauf qu'il est insoluble dans l'éther acétique et qu'il précipite en jaune clair par l'azotate d'argent.

L'iodure de méthyle (49 gr.) réagit à froid sur une solution de nitrile malonique (10 gr.) dans de l'alcool méthylique anhydre (500^{ms}) additionné de sodium (7 gr.). On obtient ainsi un mélange de *diméthylcyanacétate de méthyle*



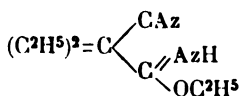
et d'*éther diméthylcyanacétimidométhyl lique*



ce dernier, à raison de 82 0/0 environ. Le mélange bout à 74-76° sous 22 millimètres, il est doué d'une odeur de menthe et se dissout dans 8 parties d'eau.

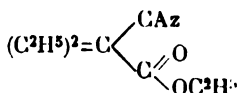
Si on chauffe cet éther avec de l'eau bouillante, on le transforme complètement en diméthylcyanacétate de méthyle. Ce dernier distille à 76-78° sous 20 millimètres de pression. L'acide chlorhydrique concentré le dédouble à 100°, en vase clos, en acide malonique, en chlorure de méthyle et en chlorure d'ammonium.

L'action de l'iodure d'éthyle sur le nitrile malonique en présence d'alcool sodé, est tout à fait semblable à celle de l'iodure de méthyle. Elle donne naissance à l'*éther diéthylcyanacétimidoéthyl lique*



qu'on obtient aussi en traitant le nitrile diéthylmalonique par l'alcool sodé à froid. Cet éther bout à 90-91° sous 15 millimètres.

Lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique concentré, en solution alcoolique, on le transforme en *diéthylcyanacétate d'éthyle*



Ce dernier se présente sous forme d'un liquide incolore peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; il bout à 100-101° sous 14 millimètres et son odeur diffère absolument de celle des éthers imidés.

La *diéthylcyanacétamide* $(C^2H^5)^2 = C \begin{smallmatrix} CAz \\ COAzH^2 \end{smallmatrix}$ a été obtenue comme produit secondaire, en chauffant le nitrile diéthylmalonique avec de l'alcool sodé, ou en chauffant le nitrile malonique ou le nitrile diéthylmalonique sodé avec de l'iodure d'éthyle et de l'alcool sodé en vase clos. Elle cristallise en lamelles blanches, fusibles à 120° , solubles dans l'alcool, dans l'éther et dans le chloroforme, peu solubles dans la ligroïne et dans le benzène.

L'*acide diéthylcyanacétique* $(C^2H^5)^2 = C \begin{smallmatrix} CAz \\ CO^2H \end{smallmatrix}$ prend naissance lorsqu'on chauffe le nitrile diéthylmalonique ou la diéthylcyanacétamide avec de l'acide chlorhydrique concentré à 100° , pendant deux heures, en vase clos. Il cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles brillantes, fusibles à 58° , et distille sans altération à $162-164^\circ$ sous 18 millimètres ainsi qu'à la pression ordinaire. Ni l'acide chlorhydrique concentré, sous pression, à 120° , ni la potasse alcoolique à 100° , n'attaquent l'acide diéthylcyanacétique. Par contre, lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique fumant, à 160° , pendant huit heures, ou le transforme quantitativement en *acide diéthylacétique* $(C^2H^5)^2 = CH.CO^2H$ bouillant à $189-190^\circ$ (Saytzeff, *Ann. chem.*, t. 193, p. 351).

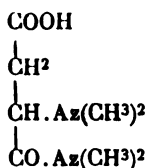
P. FREUNDLER.

Action de la diméthylamine sur les éthers diéthyliques des acides fumarique et maléique ; E. KOERNER et A. MENOZZI (*Rendi conti dei Lincei*, t. 4, p. 456). — Les auteurs ont déjà démontré qu'en traitant les éthers diéthyliques des acides maléique et fumarique par la méthylamine on obtient la diméthylamide de l'acide méthylaspartique, l'éther diéthylique de ce même acide, l'acide méthylaspartique libre et enfin l'acide méthylaminosuccinamique (diméthylasparagine). Les auteurs ont voulu s'assurer si la réaction appliquée par eux aux bases primaires s'appliquait aussi aux bases secondaires. La réaction a lieu, en effet, et la diméthylamine s'additionne à l'acide fumarique et à l'acide maléique, avec rupture de la double liaison.

Éther fumarique et diméthylamine. — 15 grammes d'éther fumarique ont été chauffés avec une solution alcoolique de diméthylamine à 30 0/0 pesant 45 grammes. On chauffe à $105-110^\circ$ en tube scellé, pendant trois jours, puis on distille et on met le liquide sirupeux restant dans un dessiccateur sur de l'acide sulfurique. Au bout de quelques semaines, il cristallise une substance solide qui est de la tétraméthylasparagine. On purifie cette substance en la lavant plusieurs fois avec de l'éther sec, puis en la faisant cristal-

liser de l'alcool absolu, dans lequel elle est très soluble; elle cristallise en longues aiguilles très déliquescentes, fusibles à 104°.

La nouvelle substance est très peu soluble dans l'éther; chauffée avec de la baryte, elle dégage de la diméthylamine et donne le sel de baryum de l'acide aspartique diméthylé (diméthylaminosuccinique). La constitution de ce corps est la suivante :



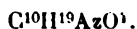
Diméthylaminosuccinate diéthylique. — Pour séparer ce produit du peu de fumarate diéthylique resté inattaqué, on sépare l'éther qui a servi à purifier la tétraméthylasparagine et on l'agite avec un peu d'acide sulfurique dilué, en ayant soin de maintenir la température toujours voisine de 0°. On sépare la partie acide que l'on sature à froid par de la potasse, puis on extrait par l'éther, distille l'éther et met à sécher le résidu sur de l'acide sulfurique.

Le diméthylaminosuccinate diéthylique se présente sous forme d'un liquide très réfringent, possédant une légère odeur basique et éthérée en même temps; il est très peu soluble dans l'eau, mais il se dissout avec la plus grande facilité dans les acides dilués, formant des sels.

Le poids spécifique du diméthylaminosuccinate diéthylique a été pris par les auteurs, il est égal à

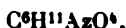
0°.....	1,0418
15°.....	1,0306
50°.....	0,9702

il correspond à la formule



Acide diméthylaspartique (diméthylaminosuccinique). — L'éther décrit ci-dessus a été agité avec la quantité théorique d'eau de baryte; peu à peu, il y a décomposition, l'éther se dissout en se saponifiant et il se dépose des petits cristaux aciculaires du sel de baryum de l'acide diméthylaspartique. On obtient l'acide libre en précipitant le baryum par l'acide sulfurique, dont on doit prendre un léger excès. On concentre ensuite la solution à basse température et l'acide diméthylaspartique cristallise en longs cristaux

prismatiques incolores et transparents, peu solubles dans l'eau froide, mais facilement solubles dans les acides dilués et dans les alcalis. La solution aqueuse possède une réaction acide et laisse déposer l'acide à l'état anhydre ; ce dernier fond à 185°. Il correspond à la formule



Les sels de sodium et de potassium, de même que ceux de baryum et de calcium, sont extraordinairement solubles dans l'eau et ils ne cristallisent que lorsque leur solution a été évaporée jusqu'à consistance sirupeuse. Tous ces sels sont déliquescents.

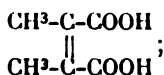
L'éther maléique soumis à un traitement analogue a donné des dérivés en tous points identiques à ceux obtenus dans la réaction décrite ci-dessus.

La diméthylamine s'additionne plus facilement à l'éther maléique qu'à l'éther fumarique.

Si l'on dissout l'éther diméthylaminosuccinique (obtenu à partir de l'éther maléique) dans un excès d'acide sulfurique et que l'on fasse bouillir la solution, cette dernière se trouble et au bout de quelque temps, elle se sépare en deux couches, dont la plus réfringente est formée par le fumarate diéthylique chimiquement pur. Cette expérience montre que l'éther maléique se transforme quantitativement en éther fumarique. Cette transformation est en harmonie avec un autre fait observé par les auteurs et non encore publié, c'est que les acides non saturés résultant de la décomposition des acides aminés triméthylés possèdent toujours la forme fumaroïde et jamais la forme maléique.

G. F. JAUBERT.

Migrations dans les acides non saturés. Sur les isomères de l'acide pyrocinchonique ; Rudolph FITTIG (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1842). — L'acide pyrocinchonique est considéré comme l'acide diméthylmaléique



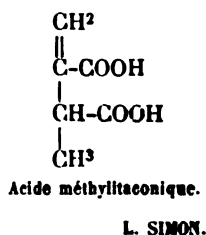
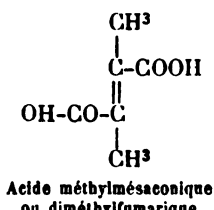
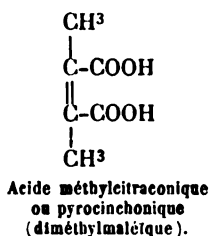
On n'a pu, jusqu'aujourd'hui, isoler l'acide diméthylfumarique, et, à cet égard, il y a dans la science une donnée de Delisle d'après laquelle l'acide pyrocinchonique n'est pas altéré par une ébullition de dix-huit heures avec la soude à 20 0/0. Cette indication est inexacte :

Si l'on chauffe l'anhydride pyrocinchonique dissous dans la soude pendant huit à dix heures avec une lessive de soude à 20 0/0,

on obtient, par extraction à l'éther du liquide refroidi et acidifié, un poids égal au poids d'anhydride employé d'un mélange incolore de substances organiques. On peut d'abord éliminer par distillation dans la vapeur d'eau ce qui reste d'anhydride pyrocinchonique; on peut, en outre, isoler et séparer mécaniquement deux espèces de cristaux :

1° Un acide peu soluble dans l'eau, fondant à 140° sans se décomposer, se sublimant déjà un peu au-dessous de son point de fusion et fournissant un sel de baryum assez soluble dans l'eau et bien cristallisé; c'est l'homologue de l'acide mésaconique, l'*acide diméthylfumarique* cherché.

2° Un autre acide plus soluble dans l'eau, fondant à 150-151°, en se décomposant partiellement; par distillation, il se transforme en anhydride pyrocinchonique avec départ d'eau. Le sel de baryum est très peu soluble dans l'eau, plus soluble à froid qu'à chaud. C'est l'homologue de l'acide itaconique.



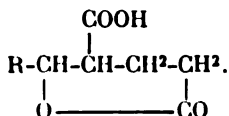
L. SIMON.

Sur une méthode générale de synthèse des acides non saturés γ - δ ; Fr. FICHTER. (*D. Ch. G.*, t. 29, p. 2367). — Les travaux de Fittig nous ont appris à préparer et à caractériser les acides non saturés en α - β et β - γ ; mais on ne connaît encore qu'un seul acide en γ - δ , l'acide allylacétique



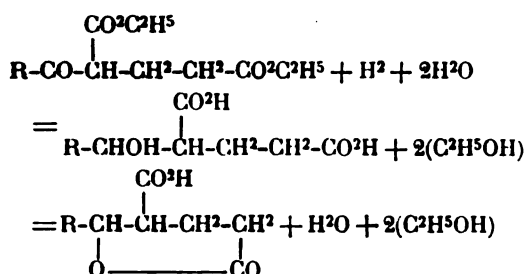
et encore celui-ci peut-il être considéré comme très particulier, le carbone terminal étant intéressé dans la double liaison.

L'auteur propose une méthode générale de synthèse fondée sur la distillation des acides δ -lactone γ -carbonique de la forme générale

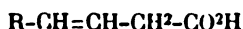


Ceux-ci ne peuvent s'obtenir par condensation du glutarate de

sodium avec les aldéhydes sous l'influence d'anhydride acétique, comme on aurait pu l'espérer par analogie avec ce qui se passe pour le succinate et le pyrotartrate de sodium dans les mêmes conditions; mais on peut les obtenir par réduction des acides cétoniques correspondants ou de leurs éthers.



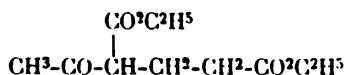
Enfin, la distillation de l'acide lactone fournit l'acide non saturé γ - β



avec perte d'anhydride carbonique.

Les expériences ont été faites avec les éthers acétoglutarique ($\text{R} = \text{C}^2\text{H}^5$), benzoylglutarique ($\text{R} = \text{C}^6\text{H}^5$), propionylglutarique ($\text{R} = \text{CH}^3$), butyrylglutarique ($\text{R} = \text{C}^3\text{H}^7$); l'auteur communique seulement dans son mémoire ce qui est relatif au premier de ces composés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — L'éther acétoglutarique

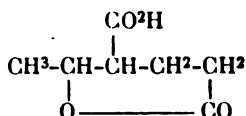


est dissous dans son poids d'alcool et additionné d'eau jusqu'à ce qu'il se produise un trouble; on y dissout la quantité calculée d'amalgame de sodium: le groupe cétonique est réduit à l'état d'alcool secondaire et les radicaux alcooliques éliminés.

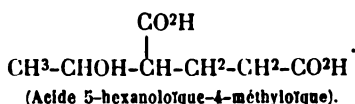
On ajoute de nouveau un poids égal d'amalgame de sodium en neutralisant au fur et à mesure avec de l'acide chlorhydrique.

On extrait à l'éther; il reste par évaporation de celui-ci un sirop qui se concrète imparfaitement à froid; à 120 - 125° , dans un courant d'air sec, il cède de l'eau et se prend complètement en une masse cristalline qu'on purifie, soit par cristallisation dans le benzène, soit en précipitant la solution éthérée par la ligroïne.

Le corps obtenu fond à 107-108°; c'est l'acide δ -caprolactone- γ -carbonique



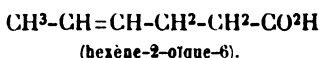
Ce composé fixe trop facilement l'eau pour qu'on puisse étudier ses dérivés; par contre, on a pu préparer les sels de l'acide alcool qui en résulte par hydratation



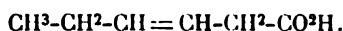
Cet acide, lui-même, n'a pu être obtenu à l'état de pureté.

Distillation de l'acide δ -caprolactone- γ -carbonique. — Le distillat renferme une huile d'odeur sudorique et un corps cristallisé; la première est entraînée par la vapeur d'eau quant au second, il fond à 152° : c'est un acide bibasique non saturé, isomère de la lactone $\text{C}_7\text{H}^{10}\text{O}_4$, sur la constitution duquel on reviendra plus tard.

Le corps huileux qui correspond au tiers environ de la lactone soumise à la distillation est un acide non saturé, monobasique, résultant du départ d'une molécule d'anhydride carbonique



Il est isomère avec l'acide hydrosorbique (β - γ hexénoïque)



Il s'en distingue en ce qu'il fond plus haut, vers 0°; son sel de cadmium renferme, comme son isomère, deux molécules d'eau de cristallisation, mais il est plus soluble à chaud qu'à froid, alors que c'est l'inverse qui a lieu pour l'hydrosorbate de cadmium.

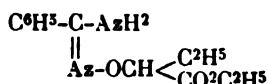
Cet acide non saturé se comporte comme l'acide allylacétique vis-à-vis de la soude : il ne se produit pas de migration. C'est donc une généralisation importante des recherches de Fittig : elle a d'autant plus de valeur que l'acide allylacétique, comme on l'a déjà fait remarquer, était trop particulier, surtout à ce point de vue.

Chauffé pendant cinquante heures avec une solution de soude à 20 0/0, l'acide actuel n'est pas modifié, tandis que, dans les mêmes conditions, l'acide hydrosorbique fournit l'acide isomère α - β hexénoïque et, en outre, l'acide β -oxycaproïque.

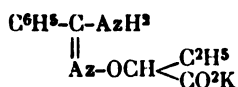
L. SIMON.

Sur l'acide hydroxylaminebutyrique ; Alfred WERNER et R. FALCK (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2654). — Les auteurs ont décrit précédemment les acides hydroxylamine-acétique, hydroxylamine-propionique et hydroxylamine-isobutyrique (*D. ch. G.*, t. 26, p. 1567; t. 27, p. 3350; t. 28, p. 1370). L'acide hydroxylamine-butyrique a été préparé de la même façon, en chauffant un mélange d' α -bromobutyrate d'éthyle (1 mol.), de benzénylamidoxime (1 mol.) et de potasse alcoolique. Cette réaction donne naissance à trois produits qui sont :

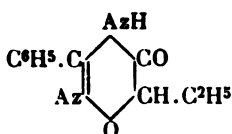
1° Le benzénylamidoxime-butyrate d'éthyle ;



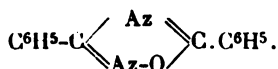
2° Le benzénylamidoxime-butyrate de potassium ;



3° L'anhydride benzénylamidoxime-butyrique ;



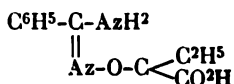
Pour séparer ces trois substances on chasse d'abord l'alcool par distillation, puis on traite le mélange par la potasse. Le benzénylamidoxime-butyrate d'éthyle reste non dissous, accompagné d'une petite quantité de dibenzénylazoxime



La liqueur alcaline est ensuite sursaturée par l'acide chlorhydrique ; l'anhydride benzénylamidoxime-butyrique se précipite, tandis que l'acide reste dissous à l'état de chlorhydrate.

Pour purifier le benzénylamidoxime-butyrate d'éthyle, on le transforme en chlorhydrate, on fait cristalliser ce dernier, puis on le décompose par la potasse, et on isole le produit au moyen de l'éther. Le benzénylamidoxime-butyrate d'éthyle cristallise en paillettes blanches, fusibles à 57°, solubles dans l'alcool et dans le benzène, insolubles dans l'eau et dans la ligroïne.

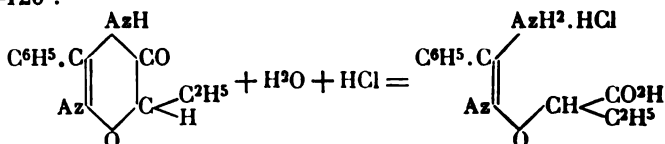
L'acide benzénylamidoxime-butyrique



s'obtient en saponifiant l'éther par la potasse alcoolique froide, en précipitant ensuite par l'acide chlorhydrique dilué et en faisant cristalliser le produit dans l'alcool.

Cet acide se présente sous forme d'aiguilles blanches fusibles à 81-82°, solubles dans l'éther, presque insolubles dans l'eau, dans la ligroïne et dans le benzène.

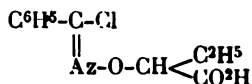
Son chlorhydrate s'obtient aussi en chauffant l'anhydride (3-4 gr.) avec de l'acide chlorhydrique concentré (10^{cc}), en tube scellé, à 100-120°.



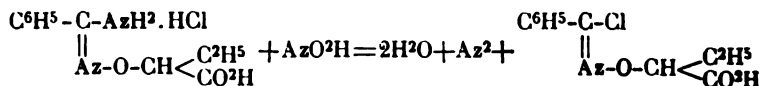
Le produit de la réaction est lavé à l'éther, puis recristallisé dans l'eau froide. Après purification il fond à 148°, et se dissout dans l'alcool et dans l'eau, mais non pas dans l'éther, ni dans la ligroïne ni dans le benzène.

L'anhydride benzénylamidoxime-butyrique, obtenu comme il a été dit plus haut, est purifié par dissolution dans la potasse et re-précipitation par l'acide chlorhydrique, puis par cristallisation dans l'eau bouillante. Il se présente sous forme de prismes fusibles à 106°, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther et le benzène.

L'acide benzénylchloroximebutyrique



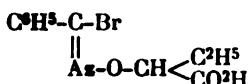
peut être préparé en traitant une solution chlorhydrique de l'anhydride, ou mieux de l'acide benzénylamidoxime-butyrique par du nitrite de sodium :



Il se précipite sous forme d'une poudre blanche qu'on fait cristalliser dans de l'acide acétique aqueux. On l'obtient ainsi en pail-

lattes ou en aiguilles incolores fusibles à 77°, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique, insolubles dans l'eau.

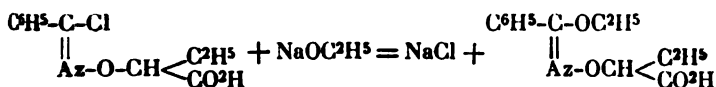
L'acide benzénylbromoxime-butyrique



se prépare de la même façon, à partir du bromhydrate de l'acide benzénylamidoxime-butyrique. Ce bromhydrate résulte de la décomposition de l'anhydride par l'acide bromhydrique.

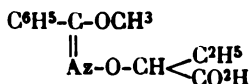
L'acide benzénylbromoxime-butyrique fond à 68°,5. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans la plupart des dissolvants organiques.

En chauffant cet acide ou le dérivé chloré correspondant avec une solution alcoolique d'éthylate de sodium (2 mol.), au bain-marie, pendant quatre ou cinq heures, on obtient l'acide *éthylbenzhydroxime-butyrique*, qu'on précipite par l'acide sulfurique et qu'on extrait à l'éther. La réaction est la suivante :



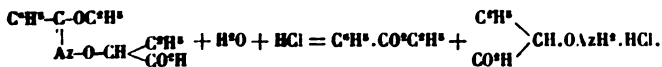
L'acide éthylbenzhydroxime-butyrique cristallise en aiguilles fusibles à 72°, solubles dans l'alcool, dans l'éther et dans le benzène, insolubles dans l'eau.

L'acide méthylbenzhydroximebutyrique



se prépare d'une façon analogue, et possède les même propriétés que le précédent. Il fond à 68°.

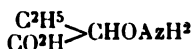
En évaporant plusieurs fois à siccité un mélange d'acide éthylbenzhydroximebutyrique et d'acide chlorhydrique concentré, on décompose le premier en benzoate d'éthyle et en acide α -hydroxylamine-butyrique :



On épuise le résidu par l'éther, et on le fait cristalliser dans l'eau. On obtient ainsi le *chlorhydrate* $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \\ | \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array} > \text{CH.O.AzH}^3\text{HCl}$

sous forme de paillettes fusibles à 165°,5, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans les autres dissolvants organiques.

En traitant ce chlorhydrate par l'oxyde d'argent (2 mol.), et décomposant ensuite le sel d'argent ainsi formé par l'hydrogène sulfuré, on obtient l'acide α -hydroxylamine-butérique



sous forme d'une substance blanche, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et dans la ligroïne et qui fond vers 156° en se décomposant.

P. FREUNDLER.

Sur l'explosion du cyanogène; H. B. DIXON et E. GRAHAM (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 759-774; 5.96). — Les auteurs étudient les phénomènes qui accompagnent l'explosion, dans un long tube, d'un mélange de cyanogène avec des quantités variables d'oxygène, parfois avec addition de gaz inertes, tels que l'azote.

Ils ont mesuré d'abord la vitesse de propagation de l'onde explosive; cette vitesse est de 2728 mètres à la seconde pour le mélange $\text{C}^2\text{Az}^2 + \text{O}^2$, et elle diminue par addition d'azote ou d'oxygène. Les vitesses mesurées s'accordent bien avec une formule analogue à celle qui donne la vitesse de propagation des ondes sonores :

$$\Sigma = 0,7 \times 29,354 \sqrt{\frac{2\left(\frac{Q}{S} + T\right)R^{r-1}}{d}},$$

où Σ est la vitesse de l'onde explosive en mètres à la seconde, Q la chaleur dégagée par la réaction, S la chaleur spécifique moléculaire à volume constant des produits de la combustion, R le rapport du volume de ceux-ci au volume initial des gaz, pris dans les mêmes conditions, T la température absolue du gaz avant la réaction, d la densité moyenne par rapport à l'air des gaz brûlés et non brûlés.

Les auteurs s'occupent ensuite de la durée des flammes produites par l'explosion des mélanges en question. Ils opèrent au moyen d'un long tube, clos à l'une de ses extrémités par un très mince diaphragme; le tube étant plein d'un mélange détonant, on y met le feu à l'autre extrémité. L'onde explosive crève le diaphragme en arrivant à l'autre bout et lance un jet de flamme dont la longueur représente celle de la colonne enflammée qui suit l'onde explosive (voir les planches dans le mémoire).

L'observation directe, ou encore la prise de photographies, montre que le jet est beaucoup plus long et plus brillant avec le mélange $C^2Az^2 + O^2$ (formation d'oxyde de carbone) qu'avec le mélange $C^2Az^2 + 2O^2$ (formation d'anhydride carbonique).

Les auteurs ont encore pris sur une pellicule sensible animée d'un rapide mouvement de translation la photographie des phénomènes lumineux qui apparaissent au travers des parois rendues transparentes, sur une certaine longueur, d'un tube dans lequel se propage l'explosion d'un mélange de cyanogène et d'oxygène.

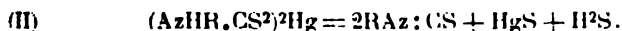
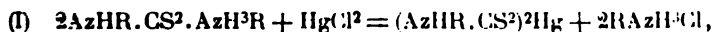
On arrive aux mêmes conclusions que par la méthode précédente, c'est-à-dire que le mélange $C^2Az^2 + 2O^2$ fournit des images beaucoup plus étirées, moins brillantes, plus diffuses que celles données par le mélange $C^2Az^2 + O^2$.

Le même procédé photographique confirme le fait déjà observé par M. Dixon, que la présence ou l'absence d'humidité n'a pas d'influence sur la combustion du cyanogène dans l'oxygène. Au contraire, on s'assure de même que la présence de vapeur d'eau favorise beaucoup la réaction mutuelle de l'oxyde de carbone préparé depuis longtemps et de l'oxygène.

En résumé, il est établi que le cyanogène brûle et détone avec l'oxygène en l'absence totale d'humidité. Il se fait très rapidement de l'oxyde de carbone, puis, moins rapidement, de l'anhydride carbonique. Le cyanogène paraît brûler en deux temps au contact de l'air. L'humidité n'a pas d'influence sur la combustion, dans l'oxygène, de l'oxyde de carbone *naissant*. L. BOURGEOIS.

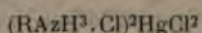
Vitesse de formation des xanthogénates alcalins; N. VIANELLO MORO (*Gazz. chim. ital.*, t. 25, I, p. 494).

Sur la préparation des essences de moutarde aliphatiques et leurs combinaisons avec l'hydrogène sulfuré; G. PONZIO (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, I, p. 323). — La méthode de Hofmann pour la préparation des sénévoles aliphatiques consiste, comme on sait, à traiter la solution des alcoyldithiocarbamates par le chlorure de mercure et à décomposer par distillation avec la vapeur d'eau le sel de mercure qui se forme



En employant la quantité de chlorure de mercure indiquée par cette équation, on n'obtient jamais de bons rendements, et Hol-

mann avait reconnu déjà la nécessité d'employer une quantité double de chlorure de mercure. Quand on emploie deux molécules de sublimé, l'une se combine avec deux molécules du chlorhydrate de la base en donnant le sel double



qui se précipite en même temps que l'alcoyldithiocarbamate de mercure et puis se décompose par l'action de l'hydrogène sulfuré qui se forme dans la réaction II, reconstituant le chlorhydrate de la base, lequel se retrouve en quantité théorique à la fin de l'opération. Comme on le voit, l'excès de sublimé ne fait, en somme, qu'empêcher la production d'hydrogène sulfuré.

L'auteur a entrepris une série d'expériences ayant pour but d'expliquer l'action du chlorure mercurique en excès.

Propylamine. — Le propyldithiocarbamate de propylamine a été préparé par la méthode de Rudneff, puis dissous dans l'eau, traité par la quantité théorique de chlorure mercurique et enfin soumis à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré et il passe du propylsénévol mélangé à un peu de dipropylthio-urée, tandis que dans le ballon il reste la moitié de la base employée à l'état de chlorhydrate et encore une certaine quantité de thio-urée. La partie volatile est distillée un certain nombre de fois avec la vapeur d'eau et on arrive à séparer le sénévol de la dithio-urée. On obtient ainsi 3 grammes de sénévol bouillant à 155-160° et 1^{gr},8 de dipropylthio-urée, fusible à 68°.

Si l'on opère avec la quantité double de chlorure mercurique, on n'observe pas de dégagement d'hydrogène sulfuré et on obtient 8 grammes de propylsénévol et pas trace de thio-urée.

Isobutylamine. — En employant la quantité théorique de chlorure mercurique, on obtient 3^{gr},8 d'isobutylsénévol bouillant à 165-170°, et 0^{gr},7 de diisobutylthio-urée, fusible à 88-89°.

Avec la quantité double de chlorure mercurique, on n'obtient pas de thio-urée et il se forme 6^{gr},7 d'isobutylsénévol bouillant à 167-168°.

Isoamylamine. — Le dithiocarbamate étant insoluble dans l'eau, il fut dissous dans de l'alcool et additionné de la quantité théorique de chlorure mercurique dissous dans l'alcool. En ajoutant de l'eau et en distillant dans un courant de vapeur d'eau, il passe 3^{gr},1 de sénévol mélangé à une petite quantité de thio-urée, la plus grande partie de cette dernière reste mêlée au chlorure mercurique et on l'extrait par l'alcool, on en obtient ainsi 0^{gr},9 de diiso-

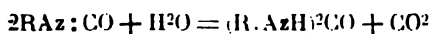
amylthio-urée, fusible à 70-71°. Si l'on emploie la quantité double de chlorure mercurique, il ne se forme pas de thio-urée et on obtient 7^{gr},1 d'isoamylsénévol bouillant à 188-189°.

Heptylamine. — En opérant en solution alcoolique, comme dans le cas précédent, on n'obtient que des traces de sénévol et 5^{gr},6 de diheptylthio-urée, fusible à 58°, qui, pour la plus grande partie reste mélangée au chlorure mercurique. En employant la quantité double de chlorure mercurique, on obtient 6^{gr},2 de sénévol bouillant à 234-235°.

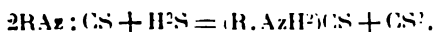
Iso-undécylamine. — Avec la quantité théorique de chlorure mercurique et en opérant toujours dans des conditions identiques, l'auteur a obtenu dans un cas 2 grammes de sénévol très impur et 3^{gr},5 de diiso-undécylthio-urée fusible à 50-51°; dans un autre cas, presque pas de sénévol et 5^{gr},6 de thio-urée. Si, par contre, on emploie la quantité double de chlorure mercurique, on obtient 5^{gr},7 de diiso-undécylsénévol bouillant à 163-164° à la pression de 17 millimètres. Dans ce cas, il s'est formé une petite quantité de thio-urée qui est restée mélangée au sublimé, cette quantité comportait 0^{gr},4, fusible à 94°.

Il résulte de ces expériences, qu'en employant la quantité théorique de chlorure mercurique, il se forme au maximum 40 0/0 de sénévol, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène sulfuré et qu'il se forme des quantités quelquefois considérables de dialcoylthio-urée correspondante. Si, au contraire, on emploie la quantité double de chlorure mercurique, on empêche la formation d'hydrogène sulfuré et on obtient plus de 90 0/0 de sénévol sans trace de thio-urée. En outre, les produits que l'on obtient dans le premier cas, sont toujours impurs et fortement colorés, tandis que, dans le second, ils sont incolores et présentent un point d'ébullition constant.

Il est naturel d'attribuer le petit rendement en sénévol dans le premier cas à la formation de thio-urée; cette dernière provient de l'hydrogène sulfuré qui se combine à une molécule de sénévol. En effet, de même que l'eau agit sur les alcoylcarbimides pour donner les dialcoylthio-urées :



il semble probable à l'auteur qu'en présence d'hydrogène sulfuré, les alcoylthiocarbimides doivent donner les dialcoylthio-urées correspondantes :



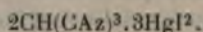
On admet que l'hydrogène sulfuré n'agit pas sur les sénévois de la série grasse; l'auteur constate que cette assertion est inexacte. Si on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans l'éthyl-, l'isobutyl- ou l'heptylsénévol, en suspension dans l'eau bouillante, on voit qu'au bout de quelques heures, le tout est transformé en thio-urée.

Heptylsénévol $C^7H^{15}Az$:CS. — Liquide incolore très mobile, moins dense que l'eau et possédant une légère odeur désagréable. Bout à la température de 238° (H: $732^{mm},9$).

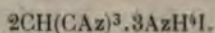
Diheptylthio-urée $CS(AzH.C^7H^{15})_2$. — Elle a été préparée en faisant agir l'alcool sur l'heptyldithiocarbamate d'heptylammonium jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré. On arrive au même résultat en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur de l'heptylsénévol suspendu dans de l'eau bouillante. Elle est insoluble dans l'éther, dans l'acétone et dans le benzène, passablement soluble à chaud et peu à froid dans l'eau, dans l'éther de pétrole et dans l'alcool.

G. F. JAUBERT.

Sur la soi-disant combinaison du cyanoforme avec l'iodure mercurique; LONGI et MAZZOLINO (*Gazz. chim ital.*, t. 26, 1, p. 274). — D'après Pfankuch, en chauffant en tube scellé, à la température de 120° , un mélange de cyanure de mercure, d'iodoforme et d'alcool, on obtient une combinaison de cyanoforme et d'iodure mercurique de la formule



Cette substance se présente sous forme d'aiguilles soyeuses qui se colorent en jaune à la lumière; traitées par l'eau, elles se décomposent en laissant déposer la plus grande partie de l'iodure de mercure. Dans un autre travail, Pfankuch décrit la même substance comme cristallisant en longues aiguilles jaune verdâtre. Par l'action du sulfure d'ammonium, on obtiendrait une combinaison ammoniacale correspondant à la formule



Par l'action de la potasse caustique ou de l'oxyde d'argent, on obtiendrait l'acide méthine tricarbonique.

A. Claus reprit ce travail, mais déclara impossible d'arriver à préparer les produits décrits par Pfankuch.

L'iodoforme et le cyanure de mercure réagissent facilement en présence d'eau ou d'alcool; la réaction, très lente à froid et dans l'obscurité, est grandement accélérée par l'action de la lumière et, encore plus, par l'action de la chaleur.

Si l'on humecte un mélange de cyanure de mercure et d'iodoforme dans les proportions de deux molécules du premier et de trois molécules du second, on voit, au bout de peu de temps, le mélange se colorer en rouge et il sublime de longues aiguilles blanches possédant une odeur atroce. Ces cristaux ont été reconnus pour être de l'iodure de cyanogène.

En employant l'alcool, on obtient des produits différents, suivant la concentration de l'alcool et le degré de la température. Si on chauffe en tube scellé à 120° avec de l'alcool à 80° ou avec de l'alcool absolu, on obtient un liquide brunâtre, contenant, mélangé à une grande quantité d'iodure mercurique, une petite quantité du corps décrit par Pfankuch. Après de nombreux essais, les auteurs se sont arrêtés au mode opératoire suivant : 1 partie du mélange de cyanure de mercure et d'iodoforme dans les proportions énoncées ci-dessus, est mélangée à 4 ou 5 parties d'alcool à 90°. Si l'on chauffe dix à douze heures à 110-120°, on trouve le tube rempli de beaux cristaux prismatiques et d'un liquide jaune. Les cristaux sont de l'iodure de mercure et le liquide laisse déposer, par évaporation, un corps qui cristallise en aiguilles fusibles à 110°.

Si on chauffe, au contraire, à 130-135°, on trouve que les cristaux rouges sont mélangés à des cristaux jaunes; le liquide jaune donne de même par évaporation, des aiguilles fusibles à 110°. Les cristaux jaunes sont aussi de l'iodure mercurique. Si l'on chauffe enfin les tubes pendant deux jours à 150-155° ou, pendant un temps moins long, à 160-165°, on obtient un liquide jaune et du mercure métallique. Le liquide jaune donne par évaporation une masse cristalline qui est précisément la substance de Pfankuch. Elle fond à 110-111° en un liquide jaune brun qui se solidifie à 75°. Si on élève la température à 100° ou que l'on chauffe à 65-70° dans un courant d'air sec, la couleur passe du jaune au rouge orange.

Traitée par la potasse caustique, ou mieux par un mélange de potasse caustique et d'un sulfure alcalin, on observe un dégagement d'ammoniaque.

Les auteurs ont exécuté sept analyses du corps de Pfankuch, elles correspondent à la formule

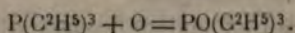


la substance en question n'est donc autre chose que de l'iodure

mercuro-ammonique. Boullay a déjà obtenu ce dérivé par l'action de l'iodure de mercure et de l'iodure d'ammonium.

G. F. JAUBERT.

Sur les réactions qui ont lieu lors de la fixation d'oxygène sur la triéthylphosphine; W. P. JORISSEN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1707). — On admet généralement que la triéthylphosphine fixe une quantité d'oxygène correspondant à celle qu'indique l'équation



L'auteur a vérifié que cette équation représente bien la réalité, à condition qu'il y ait de l'eau en présence. Si celle-ci fait défaut, l'absorption d'oxygène est bien supérieure, et la triéthylphosphine se transforme en un mélange d'éthers éthylphosphiniques.

Des déterminations quantitatives ont été faites de la façon suivante ; on introduit l'éthylphosphine, renfermée dans des ampoules, dans des ballons pleins d'air et préalablement jaugés. Ces ballons sont ensuite scellés et les ampoules sont brisées. On rouvre les ballons sous l'eau et l'on détermine l'absorption d'oxygène en faisant les corrections nécessaires.

L'auteur a obtenu les résultats suivants :

157 milligrammes d'éthylphosphine ont absorbé 28^{mgr},5 d'oxygène ; la quantité théorique donnée par la formule ci-dessus est de 21^{mgr},3. Dans cette expérience, l'air du ballon était à la pression atmosphérique.

Dans une autre expérience où la pression avait été réduite à 120 millimètres, 127^{mgr},8 de triéthylphosphine ont absorbé 23^{mgr},3 d'oxygène au lieu de 17^{mgr},3.

Lorsque la triéthylphosphine s'oxyde au contact de l'eau, elle met en liberté une certaine quantité d'oxygène à l'état naissant qui est précisément égale à la quantité qu'elle fixe elle-même, pour se transformer en oxyde $PO(C^2H^5)^3$.

Pour doser cet oxygène naissant, on peut se servir du carmin d'indigo qui est décoloré par l'éthylphosphine en présence de l'eau. Ainsi, 398^{mgr},5 de triéthylphosphine, additionnée de 2^{gr},5 d'indigo et de 2 grammes d'eau, ont fixé 109^{mgr},5 d'oxygène, la quantité théorique étant égale à 54 milligrammes. Ceci explique pourquoi la triéthylphosphine possède les mêmes propriétés décolorantes que le chlore.

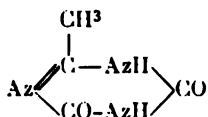
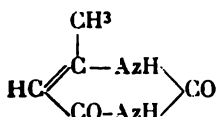
P. FREUNDLER.

Méthyldioxytriazine (acétoguanamide); **Adriano OSTROGOVICH** (*Gazz. chim. ital.*, t. 25, II, p. 442). — L'analogie de constitution entre l'éther acétylacétique et l'acétyluréthane



avait suggéré à Andreocci l'étude de l'action de la phénylhydrazine sur ce dernier dérivé pour arriver à la synthèse d'un phénylméthylpyrazolone qui, à la place du résidu méthine CH contiendrait un atome d'azote. Ce composé fut nommé phénylméthylpyrodiazolone.

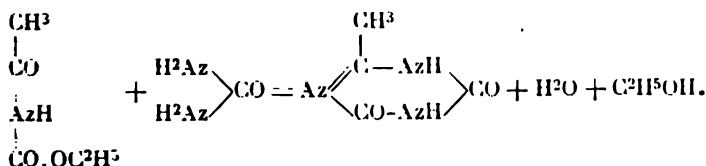
L'auteur a essayé de faire agir l'urée sur l'acétyluréthane dans le but d'avoir le dérivé azoté analogue au suivant :



Les prévisions ont été confirmées par l'expérience.

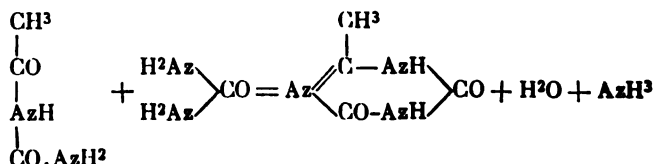
On chauffe en tube scellé pendant six heures à la température de 148-150° un mélange de 6 grammes d'acétyluréthane et de 5^{gr},70 d'urée bien sèche ; par refroidissement, il se forme une masse cristalline parsemée de petits cristaux brillants ; il y a aussi une forte pression et, à l'ouverture du tube, il y a un dégagement d'éther acétique. On fait cristalliser le produit dans l'eau ; il est infusible, mais se carbonise à température élevée.

La formation de ce dérivé peut être représentée par l'équation suivante :



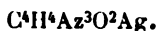
La quantité d'acétoguanamide que l'on devrait obtenir d'après cette équation en partant de 6 grammes d'acétyluréthane est de 5^{gr},80, tandis qu'on n'obtient que 1^{gr},80, c'est-à-dire un rendement de 31 0/0.

Théoriquement, on devrait obtenir la même substance par l'action de l'acétylurée sur l'urée, selon l'équation



mais les résultats ont été négatifs.

L'acétoguanamide est très soluble dans l'eau, moins dans l'alcool et insoluble dans l'éther et le benzène. Elle se dissout avec grande facilité, soit dans les alcalis, soit dans les acides; avec la solution de nitrate d'argent, il se forme un sel argentique répondant à la formule



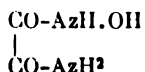
L'auteur a préparé aussi un chloroplatinate. La substance traitée par de l'acide nitrique à chaud donne de l'acide cyanurique.

G. F. JAUBERT.

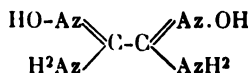
Préparation de l'acide cyanurique au moyen de l'hydroxyloxamide; Hugo SCHIFF et U. MONSACCHI (*Gazz. chim. ital.*, t. 25, II, p. 446). — Schœfer et Schwan ont essayé de préparer l'oxalmonohydrazide



mais ne sont pas arrivés à préparer ce composé à l'état de pureté. Il a semblé aux auteurs qu'on arriverait plus facilement à ce composé en enlevant une molécule d'eau à l'hydroxyloxamidé

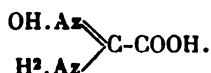


Hollemann en faisant agir l'acide chlorhydrique sur le dérivé

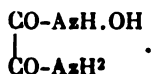


a obtenu un composé cristallin, fusible à 185°, qu'il considère

un acide amino-oxamique et auquel il attribue la for-

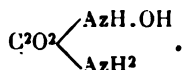


cide pourrait bien être l'hydroxyloxamide



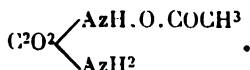
Les auteurs se sont procuré l'hydroxyloxamide en traitant à l'éther amino-oxalique par l'hydroxylamine. A une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine (2 mol.), on ajoute la quantité calculée de solution alcoolique de potasse, on filtre le précipité de potassium formé, puis on ajoute 1 molécule d'éther acétique.

Après deux jours, l'hydroxyloxamide se dépose sous forme d'une masse blanche cristalline. Le rendement est théorique. Ce composé est peu soluble dans l'alcool, il se dissout facilement dans l'eau, plus facilement encore si l'eau est acidulée, il est soluble dans les alcalis caustiques dilués et dans l'ammoniaque. Il cristallise dans l'alcool dilué sous forme d'aiguilles brillantes, fusibles à 58° et correspondant à la formule



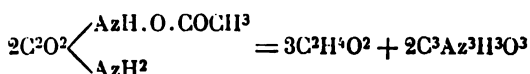
En chauffant la substance sur une lame de platine, il y a déflagration; 0^{gr},5 chauffé à 130° produit une forte explosion.

oxyloxamide. — Si l'on chauffe de l'hydroxyloxamide avec l'acétate d'hydrogène et de l'acide acétique, il se dépose par le refroidissement une masse blanche qui ne donne plus la réaction au chlorure ferrique. Ce composé est soluble dans l'alcool, l'acétique et dans l'eau chaude, d'où il cristallise sous forme de petites écailles nacrées, fusibles à 172-174°; ces cristaux correspondent à la formule



On humecte le composé avec de l'anhydride acétique et qu'on le chauffe à 100-110°, il se décompose et le résidu se dissout difficilement dans l'alcool, encore plus difficilement dans l'eau bouil-

lante, de laquelle il cristallise. Ces cristaux se dissolvent, par contre, dans les alcalis dilués et dans l'ammoniaque; l'addition d'acide les reprécipite sans décomposition. La solution ammoniacale, chauffée après addition d'un peu de sulfate de cuivre, donne de beaux cristaux violets, démontrant par cette réaction que la substance n'est autre chose que de l'acide cyanurique. Cet acide se forme en quantité notable, car on obtient environ 50 à 53 0/0 de rendement. Si cette transformation se fait par élimination d'acide acétique, ce serait suivant l'équation suivante :

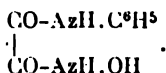


d'après laquelle on devrait obtenir 58,9 0/0; la quantité obtenue représente les 85 ou 90 0/0 de la théorie.

L'auteur suppose que l'acide cyanurique est le dernier terme de la série et qu'il se forme tout d'abord l'oxalmonohydrazide ou l'acide dicyanique.

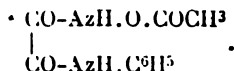
Les auteurs ont cherché à isoler ces termes de passage et, dans un essai, ont obtenu un corps blanc fusible à 218° et qui donnait de l'acide cyanurique.

Phénylhydroxyloxamide.—Ce dérivé qui correspond à la formule suivante a été préparé comme suit :



On a traité dans les conditions ci-dessus de la phényloxamide par une solution alcoolique d'hydroxylamine. Il se sépare un composé incolore, peu soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool, d'où il cristallise en paillettes fusibles à 159°. Ce dérivé donne une coloration rouge, avec le chlorure ferrique, toutefois moins intense qu'avec l'hydroxylamide.

Dérivé acétylé. — On l'obtient en chauffant avec l'anhydride acétique. Il est peu soluble dans l'eau; on le fait cristalliser dans l'alcool; il fond à 182-183° et correspond à la formule suivante :



En le chauffant avec de l'anhydride acétique, il n'y a pas formation d'acide cyanurique.

G. F. JAUBERT.

Sur les réactions de l'alloxantine qu'on retire de la convicine des fèves et des haricots; H. RITTHAUSEN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2106). — L'auteur a publié récemment qu'il avait pu extraire de l'alloxantine des haricots et des fèves (*Ibid.*, t. 29, p. 894).

Il a identifié cette alloxantine avec celle qu'on prépare à partir de l'acide urique, en utilisant les réactions suivantes :

Transformation en inurexide par l'action prolongée de l'ammoniaque bouillante.

Formation d'acide amidobarbiturique par ébullition avec une dissolution de chlorure d'ammonium.

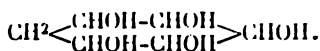
Combinaison avec la cyanamide pour donner de l'acide iso-urique (Mulder, *D. ch. G.*, t. 6, p. 1236).

P. FREUNDLER.

Sur la leucinimide, produit de dédoublement des corps albuminoïdes par l'ébullition avec les acides; H. RITTHAUSEN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2109). — L'auteur rappelle à propos d'une communication de M. Rud. Cohn (*ibid.*, t. 29, p. 1785), qu'il a le premier découvert la leucinimide parmi les produits de dédoublement de certaines matières albuminoïdes d'origine végétale.

P. FREUNDLER.

Sur la quercite; H. KILIANI et J. SCHAFER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1782). — L'acide iodhydrique concentré, réduit à chaud la quercite et l'amène à l'état de benzène (Prunier). Kanonnikow en a conclu, ainsi que de ses expériences, à la formule de constitution



Kiliani et Scheibler, en voulant obtenir les dérivés nitrés analogues à ceux préparés par Maquenne pour l'inosite, ont obtenu de l'acide mucique et de l'acide trioxylglutarique; cela a permis de mettre en doute la formule précédente.

Les auteurs ont donc repris l'étude de l'oxydation, soit par le permanganate, soit par le brome, en présence de l'eau.

Oxydation par le permanganate. — L'oxydation, très rapide et énergique, fournit de l'acide oxalique qu'on isole à l'état de sel de calcium, l'acide malonique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H}$ qu'on a caractérisé par son sel de baryum $\text{C}^3\text{H}^2\text{O}^4\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$, et par son sel de calcium $\text{C}^3\text{H}^2\text{O}^4\text{Ca} + 4\text{H}^2\text{O}$ et en outre, en petite quantité, un acide isomère de l'acide malique et des substances réductrices.

Cette allure est complètement d'accord avec la formule de

Kanonnikow et permet d'expliquer la production d'acide mucique et d'acide trioxyglutarique dans l'oxydation nitrique.

Oxydation par le brome en présence de l'eau. — L'oxydation paraît fournir une substance dicétonique $C^6H^8O^5$ dont on a pu isoler avec beaucoup de peine l'osazone $C^{18}H^{20}O^3Az^4$ qui se ramollit à 170° et fond à 180° .

L. SIMON.

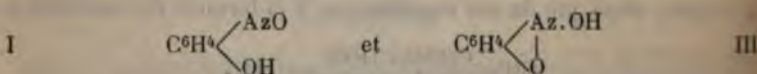
Action des alcalis sur l'acide benzosulfhydroxamique; E. DIVERS (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2324). — Réclamation de priorité au sujet d'un mémoire de Piloty (voir *Bull.*, 3^e série, t. 16, p. 1664).

E. BLAISE.

Rectification; A. WERNER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2667). — Le produit accessoire de la réaction du chlorure de benzyle sur l'acéto-xime est, non pas un composé éthéré comme les auteurs l'avaient publié précédemment (*D. ch. G.*, t. 28, p. 1279), mais bien la di-benzylhydroxylamine de MM. von Beckmann et A. Koster (*Ann. Chem.*, t. 274, p. 37).

P. FREUNDLER.

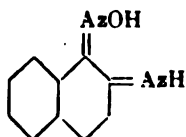
Action de la phénylhydrazine sur les nitrosophénols; G. PLANCHER (*Gazz. chim. ital.*, t. 25, II, p. 379). — On peut attribuer aux nitrosophénols deux formules : la formule d'un phénol et la formule d'une quinone-oxime :



La première formule est justifiée par leur préparation, par l'action de l'acide nitreux sur les phénols, par l'action du nitrite d'amyle sur les phénols en présence d'éthylate de soude, par l'action du nitrite de sodium sur les phénols en solution alcoolique en présence de chlorure de zinc, par l'action du sulfate de nitrosyle sur les phénols, et enfin par l'action de la potasse sur les nitrosoanilines substituées. L'oxydabilité de ces dérivés en nitrophénols, au moyen du ferri-cyanure de potassium, et leur réductibilité en aminophénols, parle aussi en faveur de la première formule.

Les travaux de Goldschmidt parlent en faveur de la seconde hypothèse, car, l'action de l'hydroxylamine et de la métoxyamine sur les quinones et sur les nitrophénols et leurs éthers méthyliques, donne aussi naissance à des nitrosophénols. Ilinsky et Koreff ont

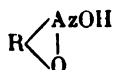
ntre que le nitroso- β -naphtol, par l'action de l'ammoniaque, se transforme en imino- β -naphtoquinone-oxime



La substance répond évidemment à la formule quinonique. Dans le but de justifier l'une ou l'autre de ces deux formules, l'auteur a entrepris l'étude de l'action de la phénylhydrazine sur les nitrosophénols. S'ils possèdent vraiment le caractère d'une quinone, ils devront céder le groupement AzOH et donner une phénylhydrazone; dans le cas contraire, on aura la réduction du nitrosophénol. Les expériences de l'auteur confirment la justesse de la dernière hypothèse; la réduction des quinones-oximes en nitrosophénols a lieu sous l'action réductrice de la phénylhydrazine, il n'est pas nécessaire, pour expliquer cette dernière réaction, de servir de la formule phénolique

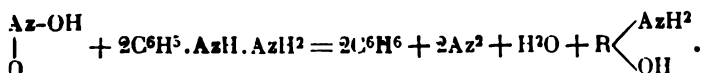


peut très bien admettre la formule quinonique



concorde avec les résultats de l'auteur.

Les nitrosophénols étudiés par l'auteur sont : le nitrosophénol, le nitrosothymol, le nitrosocarvacrol, le nitroso- β -naphtol, l' α -nitronaphtol, le 4-nitroso-1-naphtol. Tous ces nitrosophénols réagissent, par l'action de la phénylhydrazine, avec des aminophénols. Fischer et Wacker ont déjà constaté ce fait pour le nitrosophénol et la phénylhydrazine; dans ce cas, il se forme du p-aminophénol et du p-azoxyphénol. L'auteur a toujours opéré en solution aqueuse et a toujours obtenu un bon rendement en aminophénol; d'après lui, la réaction aurait lieu suivant l'équation



Nitrosophénol et phénylhydrazine. — On suspend 10 grammes de nitrosophénol dans 50 grammes de benzène, puis on ajoute

18 grammes de phénylhydrazine. La réaction commence déjà à froid avec dégagement d'azote et d'un peu d'ammoniaque ; la température monte peu à peu, et il est bientôt nécessaire de refroidir au moyen d'eau froide. La réaction vive une fois terminée, on chauffe encore quelque temps au bain-marie au cohobateur, puis on distille le dissolvant. Par refroidissement, il cristallise un produit blanc qui a été reconnu pour du p.-aminophénol fusible à 184°. Dans les eaux-mères, l'auteur a trouvé une petite quantité de p.-azoxyphénol.

L'auteur propose cette méthode de réduction au moyen de la phénylhydrazine pour la préparation du p.-aminophénol à l'état de pureté.

Nitrosothymol et phénylhydrazine. — La réaction a lieu de la même manière, mais elle est très violente ; on obtient du p.-aminothymol fusible à 177-179°.

Les caractères du p.-aminothymol étant assez importants à connaître pour la chimie des terpènes, l'auteur en a préparé différents dérivés :

Chlorhydrate de p.-aminothymol $C^{10}H^{12} \begin{smallmatrix} < AzH^2. \\ OH \end{smallmatrix} HCl$. — Il a été obtenu en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution étherée de p.-aminothymol ; on lave ensuite le produit à l'éther, puis on le sèche. C'est un produit blanc cristallin qui se conserve assez bien, mais qui se colore en bleu en perdant de l'acide chlorhydrique. Il est peu soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool et dans l'eau ; il est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Il fond à 255°.

Acétylaminothymol $C^{10}H^{12} \begin{smallmatrix} < AzH-CO.CH^3 \\ OH \end{smallmatrix}$. — On l'obtient en faisant agir à froid de l'anhydride acétique sur l'aminothymol finement pulvérisé ; on lave à l'éther. On obtient ainsi un produit parfaitement incolore, fusible exactement à 174-175°. Il cristallise facilement dans l'alcool, et la potasse le saponifie.

Acétylaminothymolate d'acétyl $C^{10}H^{12} \begin{smallmatrix} < Az-COCH^3 \\ O-CO-CH^3 \end{smallmatrix}$. — On le prépare en chauffant en tube scellé un mélange de p.-aminothymol ou son éther acétylique avec un excès d'anhydride acétique ; on chauffe à 180°. Le dérivé diacétylé se présente en paillettes incolores fusibles à 88-89°.

Benzoylaminothymol $C^{10}H^{12} \begin{smallmatrix} < AzH.CO.C^6H^5 \\ OH \end{smallmatrix}$. — On le prépare en faisant agir l'anhydride benzoïque sur le p.-aminothymol en

benzénique. Le produit cristallisé dans l'alcool aqueux se en cristaux fusibles à 178-179°.

ylaminothymolate de benzoyle $C^{10}H^{12} < \begin{matrix} AzH.CO.C^6H^5 \\ O.CO.C^6H^5 \end{matrix}$. —

épare en chauffant le p.-aminothymol avec la quantité cal- en léger excès de chlorure de benzoyle à 160-170°. On lave solution alcaline et on fait cristalliser dans l'alcool. On ainsi des aiguilles blanches fusibles à 166-167°.

lidène-aminothymol $C^{10}H^{12} < \begin{matrix} Az=CH-C^6H^5 \\ OH \end{matrix}$. — On pré-

dérivé en chauffant pendant deux heures, à 120-150°, un de p.-aminothymol et d'aldéhyde benzoïque. On fait cris- e produit dans le benzène et l'éther de pétrole; il se dé- aiguilles très fines fusibles à 184-150°. Ce dérivé est soluble dans la potasse caustique avec saponification; il donne un ien cristallisé avec l'anhydride acétique.

l'aldéhyde méthanitrobenzoïque, on obtient un dérivé jaune 161-162°.

lidène-p.-aminothymol $C^{10}H^{12} < \begin{matrix} Az=CH-C^6H^4-C^3H^7 \\ OH \end{matrix}$. — Ce

e prépare comme le dérivé benzylidénique; il est moins que ce dernier dans l'éther de pétrole et dans le benzène; ible à 153-154°.

socarvacrol et phénylhydrazine. — On dissout dans le et traite par 13 grammes de phénylhydrazine 10 grammes socarvacrol préparé par l'action du nitrite d'amyle sur le l en présence d'alcoolate de potasse. La réaction est iden- elle que donne le nitrosothymol. On fait cristalliser dans e; ce corps fond à 134°. Son chlorhydrate, obtenu comme thymol, commence à fondre à 250-280°.

laminocarvacrol $C^{10}H^{12} < \begin{matrix} AzH.COCH^3 \\ OH \end{matrix}$. — Ce dérivé a été

comme celui du thymol; il est fusible à 176-177°; il est ble dans l'éther et cristallise dans l'alcool en gros cristaux.

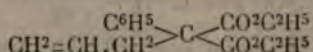
roso-2-naphtol et phénylhydrazine. — Le nitrosonaphtol onne les autres dérivés nitrosés avec formation d'amino-; il en est de même pour les autres nitrosonaphtols expéri- par l'auteur.

G. F. JACBERT.

quelques synthèses effectuées au moyen de l'éther phé- onique; Wilhelm WISLICENUS et Karl GOLSTEIN (D. . 29, p. 2599). — Le phénylmalonate d'éthyle ne se prête

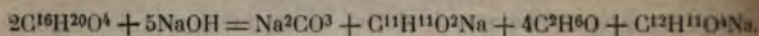
pas à toutes les synthèses que l'on peut effectuer avec l'éthylmalonate d'éthyle par exemple. Ainsi, le dérivé sodé de cet éther ne réagit pas sensiblement avec les bromures de méthylène et d'éthylène, tandis que l'iode le transforme simplement en phényliodomalonate d'éthyle (C. A. Bischoff et Hausdörfer, *Ann. Chem.*, t. 239, p. 110). Toutefois, on peut remplacer l'atome d'hydrogène restant par les radicaux méthyle, benzyle et allyle.

Le *phénylallylmalonate d'éthyle*



s'obtient par le procédé habituel, en traitant le phénylmalonate d'éthyle sodé par le chlorure ou l'iodure d'allyle. Rendement 80 0/0. C'est un liquide incolore qui bout vers 176-178° sous 16 millimètres de pression.

En saponifiant cet éther en solution alcoolique par la quantité théorique de sodium et d'eau, on obtient un mélange de phénylallylmalonate et phénylallylacétate de sodium



Le deuxième sel reste dissous dans les eaux-mères, tandis que le premier se précipite (rendement 20 0/0 de la théorie).

L'*acide phénylallylmalonique* $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^4$ cristallise en aiguilles solubles dans les dissolvants organiques, à l'exception du benzène et de la ligroïne. Il fond vers 145° en se décomposant.

Son *sel de calcium* $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^4\text{Ca} + 0,5\text{H}_2\text{O}$ s'obtient en précipitant à chaud une solution aqueuse du sel ammoniacal par le chlorure de calcium. Il cristallise en paillettes blanches.

Le *sel d'argent* $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^4\text{Ag}^2$ est gélatineux et noircit à la lumière.

Celui de *cuivre* est constitué par une poudre vert bleuâtre.

L'*acide phénylallylacétique* $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ peut s'obtenir directement en saponifiant l'éther phénylallylmalonique par la quantité calculée de soude (3 mol.). On acidule le produit brut de la réaction et on extrait l'acide au moyen de l'éther. Cet acide phénylallylacétique bout à 159-160° sous 25 millimètres ou à 260° sous la pression normale. Il fond à 34°.

Son *sel de sodium* $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{O}^2\text{Na}$ se dépose de ses solutions concentrées sous forme de longues aiguilles. Le *sel d'argent*

$C^{11}H^{11}O^2Ag$ est un précipité gélatineux assez sensible à la lumière.

Le brome réagit sur l'acide phénylallylacétique dissous dans du sulfure de carbone, en donnant naissance à un *dérivé bromé* $C^{11}H^{11}O^2Br$ et non pas à un dibromure, comme on pourrait s'y attendre. Ce dérivé bromé cristallise en aiguilles brillantes, solubles dans le sulfure de carbone, qui fondent vers 75°.

La soude bouillante est sans action sur l'acide phénylallylacétique, comme d'ailleurs sur les autres acides $\gamma\delta$ non saturés.

En chauffant le phénylmalonate d'éthyle avec un excès d'ammoniaque alcoolique à 100°, en vase clos, pendant quelques heures, on obtient principalement l'*éther amidé* $C^6H^5-CH<\begin{smallmatrix} COAzH^2 \\ CO^2C^2H^5 \end{smallmatrix}$ sous forme de fines aiguilles fusibles à 152°, qui sont très solubles dans l'alcool. Si l'on traite le produit brut de la réaction par le benzène, on peut isoler un deuxième composé, probablement la *diamide phénylmalonique*, qui se présente sous forme d'aiguilles soyeuses, insolubles dans le benzène; cette diamide se sublime sans fondre, les alcalis et les acides minéraux la saponifient en mettant en liberté l'acide phénylmalonique qu'on caractérise par son sel d'argent (*D. ch. G.*, t. 27, p. 1094).

En chauffant le phénylmalonate d'éthyle avec de l'aniline (2 mol.) jusqu'à l'ébullition, on obtient la *diamide* $C^6H^5.CH(COAzHC^6H^5)^2$ sous forme de paillettes blanches soyeuses qui fondent vers 201-202° et dont la solution dans l'acide sulfurique concentré est colorée en violet par le bichromate de potassium.

La *diphénylhydrazide* $C^6H^5.CH(COAzH.AzHC^6H^5)^2$ se prépare d'une façon analogue. Elle cristallise en paillettes blanches, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'acide acétique dilué et qui fondent vers 254°. La solution de cette phénylhydrazide dans l'acide sulfurique concentré est colorée en violet intense par le chlorure ferrique et par le bichromate de potassium.

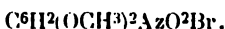
P. FREUNDLER.

Sur quelques nouveaux dérivés du vétratol; A. de GASPARI (*Rend. conti dei Lincei*, 1896, t. 5, p. 396). — *Action du brome sur le vétratol.* — On fait arriver les vapeurs de brome (4 gr.) dans une solution de 10 grammes de vétratol dissous dans 50 grammes d'acide acétique, on refroidit le tout par un courant d'eau froide. L'expérience dure environ vingt-quatre heures, puis on sature l'excès d'acide acétique par du carbonate de soude et on obtient une huile pesante que l'on distille. Elle passe à 254-256°; il reste dans le ballon une petite quantité de dérivé dibromé; le

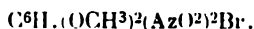
rendement en dérivé monobromé est de 85 0/0. Il répond à la formule suivante :



Action de l'acide nitrique sur le monobromovératrol. — Ce dérivé se nitre facilement en employant de l'acide nitrique de densité 1,36. Par dilution avec de l'eau on obtient un précipité jaune amorphe que l'on fait cristalliser dans l'alcool dilué, où il est très soluble. On obtient ainsi des petites aiguilles jaune citron fusibles à 124-125°. Ce nouveau dérivé sublimé en se décomposant, mais distille sans altération dans un courant de vapeur d'eau. Ce mononitrobromovératrol correspond à la formule suivante :

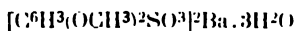


En employant de l'acide plus concentré on obtient toujours le dérivé mononitré, même avec de l'acide d'une concentration de 1,48. Par contre, si l'on prend un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, la réaction est très vive et il se forme le dérivé binitré. Ce dernier, cristallisé dans l'alcool, se présente sous forme de petits cristaux fusibles à 113-114°; ils sont aussi volatils avec les vapeurs d'eau et correspondent à la formule suivante :

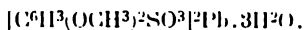


L'auteur a encore tenté, mais sans résultat, de préparer un dérivé trinitré.

Action de l'acide sulfurique sur le vératrol. — L'auteur a dissout 10 grammes de vératrol dans 20 grammes d'acide sulfurique ordinaire; la réaction se fait avec dégagement de chaleur; on chauffe alors au bain-marie pendant une demi-heure, puis on verse dans l'eau et transforme en sel de baryum. Ce dernier se présente sous forme de beaux cristaux appartenant au système rhombique (angle de 45° environ), très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool et l'éther. Ce sel correspond à la formule suivante :

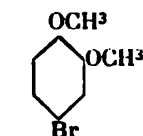


L'auteur a encore préparé le sel de plomb par double décomposition; ce sel est très soluble dans l'eau, beaucoup plus soluble que le sel de baryte; il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il correspond à la formule suivante :

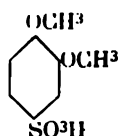


L'auteur n'a pu obtenir l'acide libre, ce dernier étant très volatil

et les vapeurs d'eau, très soluble et cristallisant très difficilement. L'auteur assigne au monobromovératrol et à l'acide sulfique les formules de constitution suivantes :



Monobromovératrol.



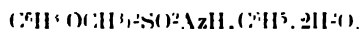
Acide vératrylmonosulfonique.

Action du pentachlorure de phosphore et de l'ammoniaque sur l'acide vératrol sulfonique. — L'auteur a chauffé un mélange de 5 du sel de baryte de l'acide vératrolsulfonique avec 2^{gr},5 de pentachlorure de phosphore. Le liquide sirupeux, traité à froid par l'ammoniaque concentrée, donne une masse cristalline de couleur rosée que l'on fait cristalliser dans l'alcool. On obtient de petits cristaux incolores très solubles dans l'eau, mais peu dans le benzène, l'éther, la ligroïne et l'alcool absolu. Ces cristaux fondent à 36°,5-137°,5.

Le sulfovératrylamide correspond à la formule suivante :

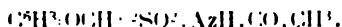


Action de l'aniline sur le chlorure de sulfovératryle. — On obtient dans ce cas une masse dense, brunâtre, qui se dissout dans l'eau en très petite quantité, mais facilement dans l'alcool, d'où elle cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à 130°,5-131°,5. Le dérivé correspond à la formule suivante :

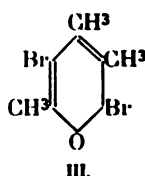
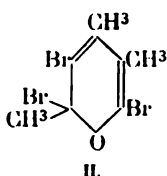
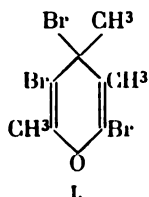


Il est très soluble dans presque tous les dissolvants ordinaires, mais à peine dans l'eau, d'où il cristallise avec 2 molécules d'eau.

Action du chlorure d'acétyle sur la sulfovératrylamide. — 1 gramme de sulfovératrylamide ont été mis à réagir avec le double de la quantité calculée de chlorure d'acétyle ; on avait séché le produit à 130°. On distille l'excès de chlorure d'acétyle et il reste une masse brune que l'on fait cristalliser dans l'alcool dilué. On obtient ainsi de longues aiguilles fusibles à 140-141° ; elles correspondent à la formule suivante :

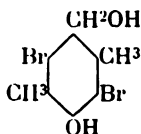


Constitution du bromure de dibromopseudocuménol et de ses dérivés; K. AUWERS et F. BAUM (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2329). — Dans des mémoires précédents (*Bull.*, 3^e série, t. 16, p. 1448, 1453, 1456), l'un des auteurs a montré que le bromure de dibromopseudocuménol est un dérivé cétonique; il ne peut donc répondre qu'à l'une des trois formules suivantes :

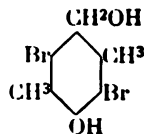
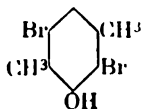
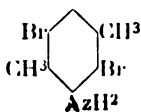
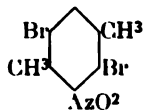
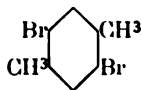
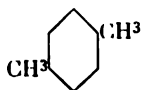


Or, par action de l'eau sur la solution acétonique du dérivé bromé, on obtient un oxydérivé qui possède le caractère phénolique. Cet oxydérivé renferme deux oxhydriles; en effet, traité par l'iodure de méthyle, il donne un éther monoinéthylque qui, condensé avec du cyanate de phényle, fournit une uréthane; si l'iodure alcoolique a été employé en excès, on obtient de même un éther diméthylque.

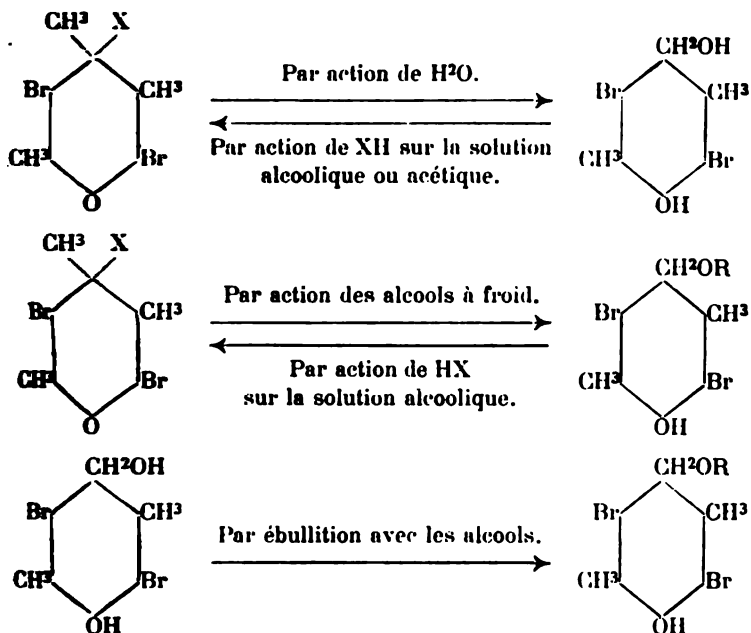
La position relative des deux oxhydriles se détermine facilement par oxydation au moyen de l'acide azotique; on obtient ainsi la dibromo-p.-xyloquinone et les oxhydriles sont, par suite, en position para. La formule I permet seule d'expliquer ces réactions et l'oxydérivé doit répondre à la constitution suivante :



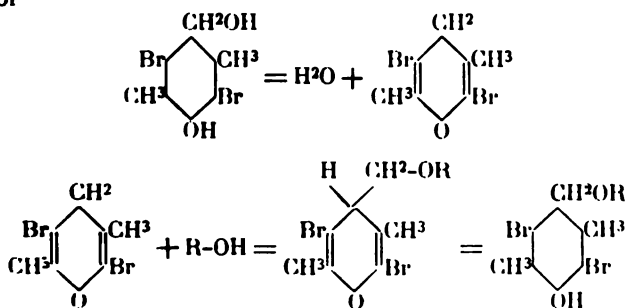
Cette constitution a d'ailleurs été vérifiée synthétiquement et la synthèse a été effectuée par la série des réactions suivantes :



Les principales réactions du bromure de dibromopseudocuménol et de son oxydérivé, l'alcool dibromo-*p*-xylo-*p*-oxybenzylique sont exprimées par les schémas suivants :



Cette dernière réaction est surprenante; l'auteur l'explique en admettant la production d'un dérivé méthylénique intermédiaire formé par élimination d'eau sous l'influence déshydratante de l'alcool



PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Éthers de l'alcool dibromo-*p*-xylo-*p*-oxybenzylique.* — Les éthers de la fonction phénolique s'obtiennent par chauffage à 100° pendant deux heures avec

les iodures alcooliques en liqueur alcaline. L'*éther méthylque* cristallise en aiguilles fusibles à 144°; il est insoluble dans les alcalis. Chauffé avec le cyanate de phényle, il donne l'uréthane $C^6Br^2(CH^3)_2(OCH^3)-CH^2-O-CO-AzH-C^6H^5$ qui cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne en prismes fusibles à 157-158°.

Les éthers de la fonction alcoolique, obtenus par ébullition avec les alcools, traités par les iodures alcooliques, donnent les diéthers. L'*éther diméthylque* $C^6Br^2(CH^3)_2(O-CH^3)-CH^2-OCH^3$ cristallise en aiguilles fusibles à 102-103°. L'*éther méthyléthylque* $C^6Br^2(CH^3)_2(O-C^2H^5)-CH^2-OCH^3$ cristallise dans la ligroïne en aiguilles fusibles à 98°. L'éther isomère



cristallise en petites aiguilles fusibles à 39-40°.

Oxydation de l'alcool dibromo-p.-xylo-p.-oxybenzylique. — On chauffe l'alcool avec dix fois son poids d'acide azotique dilué (à 25 0/0), au bain-marie, jusqu'à ce que le produit de la réaction soit devenu presque solide. On lave à l'alcool froid et on fait cristalliser dans la ligroïne ou l'alcool bouillants. Le produit ainsi obtenu fond à 181° et possède toutes les propriétés de la dibromo-p.-xyloquinone.

Réduction de l'alcool dibromo-p.-xylo-p.-oxybenzylique. — La réduction a été effectuée par l'amalgame de sodium en liqueur alcaline jusqu'à ce que le précipité, obtenu par l'addition d'un acide, ne renfermât plus de brome. On obtient ainsi un corps qu'on purifie au moyen du benzène dans lequel il cristallise en prismes fusibles à 183-184°. Ce corps se dissout dans les alcalis et donne avec l'acide sulfurique la coloration rouge que fournissent les oxyalcools; cependant, il ne renferme que 1 atome d'oxygène et correspond à la formule $C^9H^{12}O$.

Synthèse de l'alcool dibromo-p.-xylo-p.-oxybenzylique. — Le dibromo-2 5-p.-xylo-1.4 (60 gr.) est nitré en 3 par chauffage au bain-marie avec un mélange (25^{cc}) d'acide azotique fumant (3 vol.) et d'acide acétique (1 vol.). Quand la masse est devenue homogène, on laisse refroidir et le dérivé nitré cristallise. On le purifie par cristallisation dans l'alcool; il fond à 106° et bout à 199° sous 20 millimètres.

Si l'acide nitrique n'est pas dilué, on obtient le dérivé dinitré 3,6, cristallisant en aiguilles fusibles à 255°.

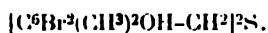
La réduction du dérivé mononitré au moyen du fer et de l'acide acétique fournit l'amine correspondante, qu'on peut enlever par épuisement à l'éther en liqueur chlorhydrique, cette amine étant

à peine basique. Elle cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 91-92°. On peut obtenir son sulfate et son chlorhydrate en ajoutant les acides correspondants à sa solution alcoolique.

La diazotation de cette amine, pour obtenir le phénol correspondant $\text{C}^6\text{Br}_2\text{-(2.5)-(CH}_3\text{)}_2\text{-(1.4)-(OH.3).CH}_2\text{OH-(6)}$, présente des difficultés; on opère de la manière suivante : la base (5 gr.) est dissoute dans l'alcool absolu (40°) et additionnée d'acide sulfurique (4°); on refroidit alors et on ajoute du nitrite d'amyle (1°, 5). On laisse une demi-heure en contact, on précipite par l'éther et on essore. Le diazoïque obtenu est redissous dans l'eau et la liqueur est versée goutte à goutte dans de l'acide sulfurique dilué (66 0/0), chauffé à 110-120°. Le phénol est purifié par dissolution dans un alcali et précipitation par l'acide carbonique; il cristallise dans la ligroïne en petites aiguilles fusibles à 90-91°. Son éther benzoïque cristallise en aiguilles fusibles à 133°, 5.

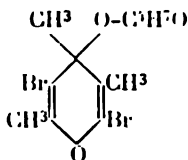
L'alcool dibromo-(2.5)-p.-xylo-(1.4)-p.-oxy-(3)-benzylique-(6) s'obtient enfin en condensant le phénol précédent avec la formaldéhyde; on dissout le phénol (1 gr.) dans de la lessive de soude à 1 0/0 (10°) et on ajoute de la formaldéhyde à 40 0/0 (2°); on abandonne pendant deux jours à la température ambiante, et on précipite par un acide. Le corps obtenu fond à 166° et possède toutes les propriétés de l'oxydérivé du bromure de dibromopseudocuménol.

Sulfure de dibromo-p.-xylo-p.-oxybenzyle



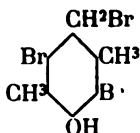
— On l'obtient en agitant le bromure de dibromopseudocuménol avec une solution de sulfure de sodium jusqu'à dissolution et précipitant par l'acide carbonique. Ce corps cristallise dans le benzène en longues aiguilles incolores qui fondent à 243-245°. Chauffé avec l'acide azotique, il donne la dibromo-p.-xyloquinone; avec l'alcool méthylique, l'iode de méthyle et la soude, il donne l'éther diméthylque $[\text{C}^6\text{Br}_2(\text{CH}_3)_2\text{-OCH}_3\text{-CH}_2]^2\text{S}$ qui cristallise en petites aiguilles fusibles à 169°.

Le bromure de dibromopseudocuménol, traité par l'isobutyrate de potassium, fournit le dérivé



qui cristallise dans la ligroïne en petites houppes fusibles à 103-105°.

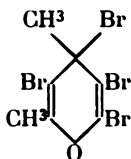
Parmi les corps accessoires de la préparation du bromure de dibromopseudocuménol, on trouve un corps isomère avec lui, mais soluble dans les alcalis, donnant par oxydation la même xyloquinone et qui possède par suite la constitution suivante :



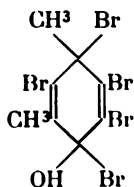
Ce corps fournit un dérivé benzoylé qui fond à 122°.

E. BLAISE.

Sur le cétobromure du m.-xylénol-as; K. AUWERS et E. ZIEGLER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2348). — Les auteurs ont obtenu en bromant le m.-xylénol $C^6H^3(CH^3)_4(OH)_2$ un dérivé tétrabromé fusible à 135-136° et un dérivé pentabromé fondant à 174-177°. La constitution du corps tétrabromé est semblable à celle du bromure de dibromopseudocuménol



mais la formule adoptée pour le dérivé pentabromé



n'a pu être vérifiée avec exactitude, ce corps ne se formant qu'en très petite quantité dans la bromuration du m.-xylénol.

Réduction du bromure de tribromoxylénol. — Cette réduction, effectuée au moyen du zinc et de l'acide bromhydrique en milieu étheré, donne le tribromo-m.-xylénol fusible à 178-179°.

Tribromo-(2.3.6)-méthyl-5-oxyl-4-phénylméthanol-1

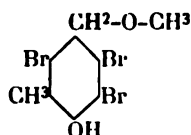


— Cet alcool s'obtient en ajoutant lentement de l'eau à la solution

que bouillante du dérivé tétrabromé. Il cristallise en aiguilles à 174-176°. Très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le formol et l'acide acétique, il se dissout difficilement dans le chloroforme et la ligroïne; il se dissout facilement dans les alcalis en solution aqueuse.

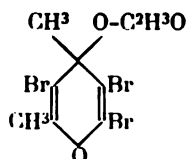
Trépané par l'acide azotique à 25 0/0, cet oxyalcool fournit la tribromodiquinone fusible à 234-236°.

Le dérivé correspondant du bromure de dibromopseudo-*l*, l'alcool tribromométhoxybenzylique se transforme en éther éthylique par chauffage à 100° de sa solution méthylalcoole. L'éther ainsi obtenu



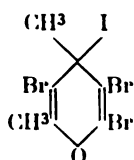
est régénéré par un courant de gaz bromhydrique, régénère le bromure de dibromoxylénol.

Préparation de dibromoxylénol



On l'obtient par ébullition de la solution acétique du dérivé bromé avec de l'acétate de soude. Il cristallise en aiguilles blanches, insolubles dans l'eau et les alcalis, fusibles à 153-154°.

Préparation de tribromoxylénol



On l'obtient en saturant d'acide iodhydrique la solution acétique du dérivé bromé correspondant. Ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 135°, 5.

Préparation de la diméthylaniline. — En mélangeant des solutions aqueuses de diméthylaniline et bromure de tribromoxylénol, on

obtient un produit d'addition $\text{C}^6\text{Br}^3(\text{CH}^3)(\text{OH})\text{-CH}^2\text{-Az}(\text{CH}^3)^2\text{C}^6\text{H}^5$
 Br

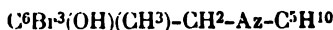
qui cristallise en aiguilles fusibles entre 225 et 233° suivant la rapidité du chauffage. Ce corps est insoluble dans le chloroforme, l'éther acétique et la ligroïne, peu soluble dans l'éther et le benzène, assez soluble dans l'acide acétique; par dissolution dans les alcalis étendus, on obtient la base



insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les alcalis et les solvants organiques, et fusible à 121-122°. Ce corps fournit facilement un iodométhylate fusible à 154° et le dérivé hydroxylé correspondant à ce dernier, obtenu par action des alcalis, fond à 179°.

Comme la diméthylaniline, la quinoléine donne la combinaison $\text{C}^6\text{Br}^3(\text{OH})(\text{CH}^3)\text{-CH}^2\text{-Az} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{C}^6\text{H}_7 \end{smallmatrix}$ qui fond à 232° et se dissout dans les alcalis sans décomposition.

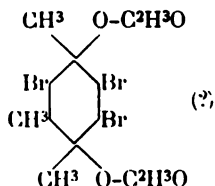
Avec la pipéridine, on obtient le dérivé



qui fond à 155°.

Réduction du dibromure de tribromoxylénol. — Cette réduction, effectuée comme celle du dérivé tétrabromé, donne le tribromoxylénol.

Le dérivé pentabromé, traité par l'acétate de soude en liqueur acétique, fournit un diacétate

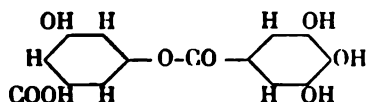


qui cristallise en aiguilles fusibles à 172-173°. Ce diacétate, traité par un courant d'acide chlorhydrique, donne le dichlorure correspondant qui fond entre 140 et 150°.

E. BLAISE.

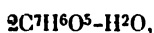
Pouvoir rotatoire de l'acide tannique; Hugo SCHIFF (*Gazz. chim. ital.*, t. 25, II, p. 437). — L'acide gallotannique est, d'après la littérature chimique, optiquement inactif; mais, d'après un travail

récent de Gunther, il posséderait un pouvoir rotatoire égal à $10^{\circ},50$ pour une solution à 1 0/0 et une longueur de 200. M. Gunther conclut de cette propriété que l'acide gallotannique possède la formule suivante :



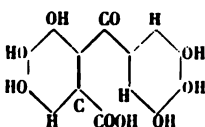
Cette formule, représentant l'enchainement dans l'espace de 2 molécules d'acide gallique, a été déjà proposée par l'auteur, il y a vingt-quatre ans ; mais elle ne peut être admise, car on sait que, pour qu'un corps soit optiquement actif, il est nécessaire qu'il contienne dans sa molécule au moins un atome de carbone asymétrique.

L'acide tannique étant regardé comme de l'acide digallique

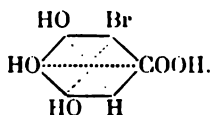


il est nécessaire de lui trouver une constitution expliquant ses propriétés optiques, c'est-à-dire de trouver l'existence d'un atome de carbone asymétrique.

L'auteur s'est arrêté à la formule suivante :

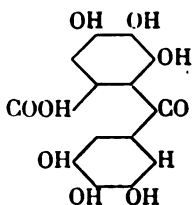


Cette formule, basée sur le schéma de Claus, contient un atome de carbone asymétrique, mais elle n'explique pas que, par l'action de l'anhydride acétique, on ne puisse préparer qu'un dérivé penta-cétylé, tandis qu'elle laisse prévoir l'existence d'un dérivé hexacétylé. Enappliquant le schéma de Claus à l'acide monobromgallique, il contiendrait aussi un atome de carbone asymétrique

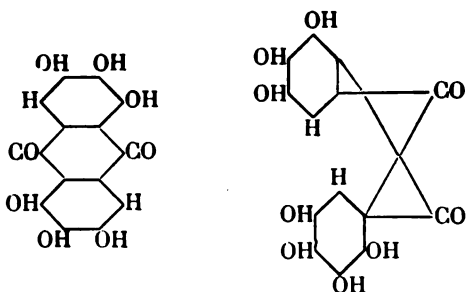


La formule cétonique de l'acide tannique explique d'une façon assez simple ses relations avec l'acide rufllgallique (hexaoxyanthraquinone), mais il existe aussi une relation simple entre ces divers

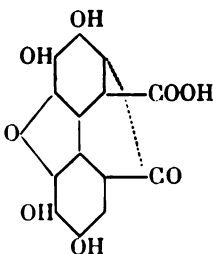
acides et l'acide ellagique, dont, il est vrai, la constitution n'est pas encore entièrement élucidée.



Acide (cété)digallique.

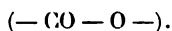


Acide rûgallique.



Acide ellagique à 120°.

La constitution de l'acide ellagique séché à 120° ne satisfait pas l'auteur, car ses réactions parlent moins en faveur d'un groupe carboxylique qu'en faveur d'une liaison étherée



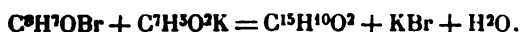
Mais, dans ce cas, il devrait contenir cinq hydroxyles, tandis que les analyses des dérivés acétylés et des dérivés benzoylés n'en démontrent que quatre.

G. F. JAUBERT.

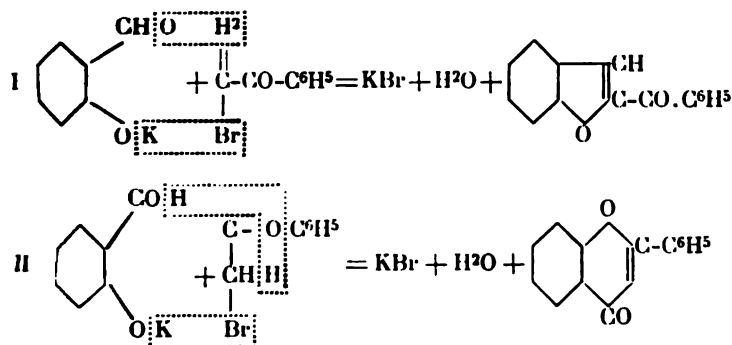
Constitution de l'a.-benzoylcoumarone; E. RAPP (*Gazz. chim. ital.*, t. 25, II, p. 285). — La bromoacétophénone et le sel potas-

sique de l'aldéhyde salicylique réagissant l'un sur l'autre donnent naissance à un produit de condensation possédant la formule $C^{15}H^{10}O^2$.

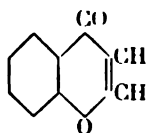
Cette condensation peut être représentée par l'équation suivante :



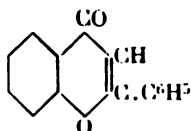
Suivant la manière dont se fait l'élimination d'eau, il peut y avoir deux alternatives :



Dans le premier cas, on devrait obtenir un dérivé de la coumarone et, dans le second, un corps d'une série inconnue, dont le premier terme serait la benzopyrone de la formule suivante :

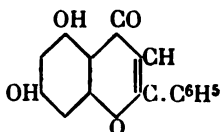


De ce dérivé, on devrait passer aux dérivés de la quinoléine au moyen des mêmes réactions qui permettent de passer des dérivés de la pyrone à ceux de la pyridine. Cette nouvelle série comblerait la lacune existant entre le groupe de la pyrone et celui de la xanthone. Kostanecki a proposé pour la chrysine une constitution semblable :

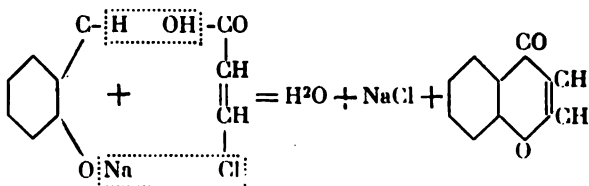


Il considère ce dérivé comme une phénylbenzopyrone et la

chrysrine comme une dioxypénylbenzopyrone de la formule suivante :

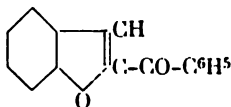


Les expériences de l'auteur ont montré qu'il se forme un dérivé de la formule I, mais il espère arriver à obtenir des corps de la formule II contenant le noyau de la benzopyrone, et cela au moyen de la condensation du phénate de sodium avec l'acide β -chloracrylique :



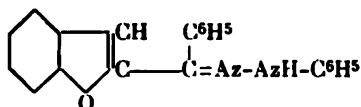
a-Benzoylcoumarone. — Un premier essai fait en chauffant au bain-marie dans une capsule un mélange équimoléculaire de bromoacétophénone et d'aldéhyde salicylique, puis ajoutant une solution aqueuse d'hydrate potassique jusqu'à réaction fortement alcaline, engagea l'auteur à essayer d'un autre procédé à cause du faible rendement obtenu.

On dissout 1 molécule d'aldéhyde salicylique dans de l'alcool, puis on ajoute peu à peu la quantité calculée de solution alcoolique de potasse caustique, on chauffe au réfrigérant ascendant jusqu'à ce que tout soit entré en solution, puis on ajoute la bromoacétophénone en solution alcoolique. Il se forme aussitôt un dépôt de bromure de sodium, dont la quantité augmente par l'ébullition. On filtre et concentre le liquide, il se dépose des prismes que l'on fait cristalliser dans l'alcool dilué. On obtient ainsi de beaux prismes qui fondent à 90-91°; ils sont solubles dans l'eau et dans tous les dissolvants organiques ordinaires; ils possèdent la formule suivante :



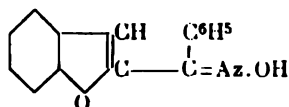
Hydrazone. — On dissout la benzoylcoumarone dans de l'acide acétique, puis on ajoute environ trois fois la quantité théorique de

phénylhydrazine, on chauffe quinze minutes, puis on traite par l'eau et enfin on purifie par une cristallisation dans l'éther. On obtient des prismes jaunes, fusibles à 128-129°; ils répondent à la formule

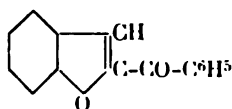


Oxime. — Ce dérivé a été préparé par la méthode d'Auwers, en ajoutant à une solution alcoolique de 1 molécule du corps 2 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et 5 molécules de soude caustique dissoutes dans l'eau. Au bout de quelques jours, on verse le tout dans de l'eau et il se précipite des flocons blancs fusibles à 125-128°.

L'oxime possède la constitution suivante :



L'auteur conclut que l' α -benzoylcoumarone ne peut avoir que la constitution suivante :



G. F. JAUBERT.

Rectification ; P. FRIEDLANDER et W. H. KIELBASINSKI (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2574). — Les auteurs ont décrit précédemment deux *acides diamidonaphtalènesulfoniques* 1.6.3.8 et 1.6.4.8. Par suite d'une erreur, les propriétés de l'un ont été attribuées à l'autre et *vice versa*.

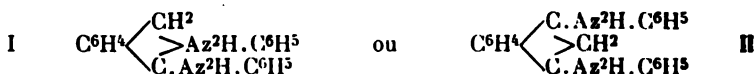
P. FRIEDLANDER.

Sur la β -amido- α -hydrindone ; S. GABRIEL et R. STELZNER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2603). — La β -amido- α -hydrindone a été préparée à partir de l' α -hydrindone $\text{C}_6\text{H}_4\text{<CH}_2\text{>CH}_2$ (S. Gabriel et J. Haussmann, *D. ch. G.*, t. 22, p. 2017). On transforme cette hydrindone dans le dérivé *isonitrosé* $\text{C}_6\text{H}_4\text{<CH}_2\text{>C=AzOH}$ en traitant sa dissolution alcoolique (10 gr. dans 20 cc. d'alcool) par le nitrite d'amyle (10 gr.) et l'acide chlorhydrique concentré (2 cc.).

La température du mélange est maintenue vers 50-60°. Quand la masse s'est solidifiée, on la lave avec de l'alcool froid et on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant. L'isonitrosohydrindone fond à 210° en se décomposant. Elle a été décrite par M. Kipping (*Chem. Soc.*, 1894, p. 480), qui lui a attribué la constitution ci-dessus sans avoir de preuves positives en faveur de celle-ci.

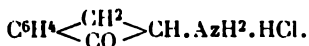
On pourrait également admettre la formule $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{C}(\text{AzOH}) \\ > \text{CH}^2 \\ \text{CO} \end{matrix}$.

Toutefois, lorsqu'on chauffe à 150° un mélange d'isonitrosohydrindone (2 gr.) et de phénylhydrazine (4 gr.), on obtient une *dihydrazone*



sous forme d'une poudre jaune citron, soluble dans l'acide acétique bouillant, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, et qui fond vers 228° en se décomposant. Or le composé répondant à la formule II a été préparé par MM. W. Wislicenus et A. Kötze (*Ann. Chem.*, t. 252, p. 80). La dihydrazone en question doit donc avoir la constitution I et, par suite, l'isonitrosohydrindone a bien la formule $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \text{CH}^2 \\ > \text{C} \cdot \text{AzOH} \\ \text{CO} \end{matrix}$.

Pour transformer cette dernière en β -amidohydrindone, on la traite (1^{gr},6) par le chlorure stanneux (5 gr.) et l'acide chlorhydrique concentré (10 cc.), en chauffant le tout au bain-marie pendant quelque temps. Il se précipite un sel double d'étain qu'on dissout dans l'eau et qu'on décompose à chaud par l'hydrogène sulfuré. On évapore ensuite la liqueur filtrée dans le vide à 45°, et l'on obtient ainsi un résidu cristallin, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'eau, qui se décompose vers 230-240° et qui constitue le chlorhydrate de la β -amido- α -hydrindone



En précipitant une solution aqueuse bouillante de ce sel par l'acide picrique, on obtient le *picrate* $\text{C}^9\text{H}^9\text{AzO} \cdot \text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^7$ sous forme d'aiguilles rhombiques qui fondent vers 152° en se décomposant.

Le chloroplatinate $(\text{C}^6\text{H}^3\text{AzO})_2\text{H}^2\text{PtCl}_6$ est une poudre cristalline qui brunit sans fondre vers 200°.

Si l'on traite une solution aqueuse du chlorhydrate par de l'am-

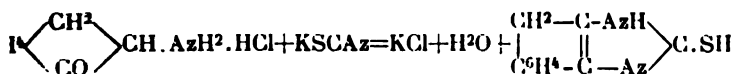
aque ou du carbonate d'ammoniaque, cette solution prend peu à peu une couleur rouge groseille et finit par laisser déposer une poudre noirâtre, soluble en rouge foncé dans le benzène, l'alcool éther acétique, qui n'a d'ailleurs pas été étudiée.

La potasse paraît agir d'une façon analogue, tout en produisant même temps une notable quantité de produits résineux. La solution de Fehling et les solutions ammoniacales des sels de cuivre sont réduites par le chlorhydrate de l'amidohydrindone.

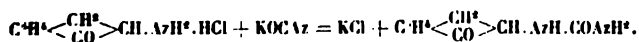
Celle-ci paraît donc aussi peu stable que l'amidoacétophénone $\text{H}^3\text{CH}^2\text{CO.C}^6\text{H}^5$.

On sait que les chlorhydrates des α -amidocétones se condensent avec le sulfocyanure de potassium en donnant naissance à des dérivés de l'imidazol. Il en est de même avec l'amidohydrindone.

En chauffant un mélange de chlorhydrate d'amidohydrindone (gr.) et de sulfocyanure de potassium (1 gr.) à 100° , d'abord avec de l'eau, puis à sec, on obtient l'*o*-benzylènimidazolmercaptop; celui-ci se présente sous forme de fines aiguilles solubles dans l'acide acétique et le nitrobenzène bouillants, ainsi que dans les alcalis, presque insolubles dans l'alcool et dans l'eau. La réaction peut être exprimée par l'équation



Avec le cyanate de potassium, la réaction ne va pas si loin, et on obtient seulement une urée substituée



Pour préparer ce composé, on procède comme avec le sulfocyanure de potassium. Le produit de la réaction est épuisé à l'eau bouillante, puis recristallisé dans l'alcool bouillant. Il se présente sous forme de prismes roses, solubles dans l'acide acétique bouillant, insolubles dans les alcalis, et qui fondent vers $210-211^\circ$, en décomposant.

P. FREUNDLER.

Sur la phényléthylamine; J. M. LOVEN (*D. ch. G.*, t. 29, 2313). — Cette amine, obtenue par réduction de l'acétophénone, possède 1 atome de carbone asymétrique et doit être dédoubleable. Par transformation en bitartrate, l'auteur a obtenu deux isomères : le premier cristallise en aiguilles qui renferment $1,5\text{H}_2\text{O}$, tandis que le second forme de gros cristaux prismatiques anhydres.

Le corps, cristallisé en aiguilles, est un mélange de bitartrate d'amine droite et d'amine racémique; l'amine régénérée de ce sel, observée en solution étherée, a fourni une rotation de $0^{\circ},75$ à droite. Le corps, qui cristallise en prismes, constitue le bitartrate de l'amine gauche; l'amine régénérée a donné, en solution étherée, une rotation de $8^{\circ},5$.

E. BLAISE.

Action des dérivés halogénés du soufre sur les amines aromatiques; Albert EDINGER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2456). — Dans la réaction du chlorure de soufre SCl_2 sur la quinoléine, à 160° , l'auteur a obtenu trois corps : un sulfure $(\text{C}^9\text{H}^5\text{Az})_2\text{S}_2$ ou $\text{C}^9\text{H}^5\text{AzS}$; une monochloroquinoléine et une trichloroquinoléine. Ces corps sont séparés de la manière suivante : on traite le produit de la réaction par l'acide chlorhydrique qui laisse insoluble le dérivé trichloré, et, dans la liqueur, on précipite ensuite le sulfure par addition de soude jusqu'à réaction légèrement acide.

Le sulfure cristallise en aiguilles fusibles à 306° , il se sublime à 170° sous 28 millimètres. Sublimé dans les mêmes conditions, en présence de poudre de cuivre, il n'est pas désulfuré. Insoluble dans la plupart des dissolvants, il se dissout difficilement dans l'acide acétique et le xylène chauds.

Traité par l'iodeure de méthyle à 150° , ce sulfure fournit un corps cristallisé, rouge, retenant deux molécules d'eau de cristallisation et fondant au-dessus de 360° .

Traité par l'acide sulfurique, il fournit un sulfate qui cristallise avec deux molécules d'eau.

La monochloroquinoléine bout à 255° sous 743 millimètres. Cette base, [ni aucun de ses dérivés ne sont identiques à ceux qu'on obtient à partir de l' α et de la γ -chloroquinoléine; comme d'autre part l'oxydation fournit un acide chloropyridine carbonique, il en résulte que le corps obtenu doit constituer la β -chloroquinoléine.

Le chlorhydrate de β -chloroquinoléine cristallise en aiguilles fusibles à 210° avec décomposition; le chloroplatinate cristallise avec deux molécules d'eau et fond au-dessus de 300° . Le sulfate se présente en aiguilles fondant à 250° ; le bichromate fond à 119° et l'iodométhylate se sublime à 276° .

La trichloroquinoléine fond à $185-186^{\circ}$; elle est insoluble dans l'acide chlorhydrique; elle ne donne ni chloroplatinate ni iodométhylate.

En ajoutant peu à peu du bromure de soufre S^2Br^2 à de la quinoléine, on obtient une masse solide qui renferme de la β -bromo-

quinoléine identique à celle de Claus et Collischonn, et une tribromoquinoléine qui cristallise en aiguilles fusibles à 166°. Il ne se forme pas de base sulfurée dans cette réaction.

E. BLAISE.

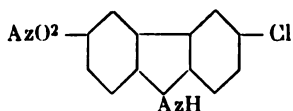
Action du chlore sur le benzoynitrocarbazol; LAMBERTI-ZANARDI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, p. 289). — 1° 5 grammes de benzoynitrocarbazol, fusible à 181°, ont été dissous dans 300 grammes de chloroforme. On chauffe le mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on y fait passer un courant de chlore et on ajoute de petites quantités d'iode pour faciliter la réaction. La chloruration est terminée quand on n'observe plus de dégagement de HCl, on distille alors au bain-marie le chloroforme et il reste dans le ballon une résine brunâtre que l'on lave avec un carbonate alcalin, puis avec de l'eau et de l'alcool et que l'on dissout enfin dans de l'acide acétique bouillant. Cette solution acétique, par refroidissement, laisse déposer le dérivé chloré sous forme de petits cristaux de couleur jaune, fusibles à 257-258°. Ils sont solubles dans le benzène et le toluène bouillants, peu solubles dans l'alcool et l'éther de pétrole.

2° *Action de la potasse alcoolique sur le benzoynitrochlorocarbazol.* — On chauffe dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange de 5 grammes de benzoynitrochlorocarbazol et de potasse alcoolique à 50/0. Au bout de deux heures, toute la substance est entrée en solution et le liquide a pris une teinte jaune rouge intense. L'addition d'eau précipite une substance d'un jaune intense que l'on filtre, lave et sèche, puis que l'on dissout dans le benzène bouillant d'où elle cristallise par refroidissement en petits cristaux soyeux, fusibles à 285-286°; ces cristaux sont solubles dans le toluène, dans l'alcool et dans l'éther de pétrole, ils sont aussi très solubles dans l'acide acétique.

3° *Action de l'anhydride acétique sur le nitrochlorocarbazol.* — On chauffe en tube scellé pendant six heures, à la température de 170-180°, un mélange de 5 grammes de nitrochlorocarbazol et de 5 grammes d'anhydride acétique. Le produit de la réaction est traité par un carbonate alcalin, puis par de la potasse caustique, enfin séché et cristallisé dans le benzène bouillant. Par refroidissement, on obtient de petits cristaux de couleur jaune que l'on purifie en les dissolvant dans le benzène et en les traitant par le noir animal; on obtient ainsi de petits cristaux fusibles à 205-206°.

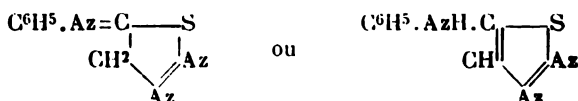
L'auteur suppose que les dérivés chlorés ont la même formule

de constitution que les dérivés bromés de Mazzara et Leonardi, soit

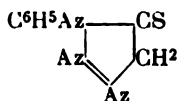


G. F. JAUBERT.

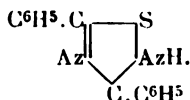
Sur l'action du diazométhane sur l'isocyanate de phényle; H. von PECHMANN et A. NOLD (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2588). — Le diazométhane réagit encore plus facilement que les éthers diazo-acétiques sur l'isocyanate de phényle, en donnant naissance à un composé cyclique auquel les auteurs attribuent la formule



Diverses autres constitutions pourraient être proposées, telles que la suivante :



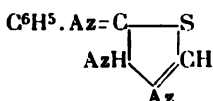
Toutefois le soufre paraît faire partie du noyau, puisqu'on ne peut l'enlever par l'oxyde mercurique. De plus, il doit être rattaché à un atome d'azote, car il se comporte vis-à-vis des agents de réduction acide exactement comme la *dibenzénylazosullime* de MM. Hoffmann et Gabriel, qui possède une constitution analogue



MM. von Pechmann et Nold ont donné au nouveau composé le nom de *phénylamido-4-thio-3-biazol-1.2*.

Ils le préparent en laissant en contact pendant douze heures une solution étherée de diazométhane (1 gr.) et d'isocyanate de phényle (3^{gr}, 2). Le phénylamidothiobiazol cristallise peu à peu en paillettes nacrées, solubles dans les divers dissolvants, sauf dans l'eau et dans la ligroïne ; il fond vers 172°,5 en se décomposant en aniline, en azote et en produits sulfurés.

Il se distingue nettement de la phénylimidothiobiazoline de M. Pulvermacher (*D. ch. G.*, t. 27, p. 613)



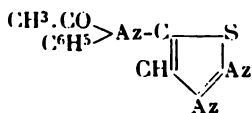
par ses propriétés basiques presque nulles et par son peu de résistance à l'action des acides et des agents de réduction. Ceux-ci décomposent le phénylamidothiobiazol déjà à froid en donnant de l'hydrogène sulfuré. Les acides ont la même action à chaud ; à froid, les acides concentrés le dissolvent sans altération. On peut, en effet, le reprécipiter par l'eau. Les dissolutions du phénylamidothiobiazol dans l'acide sulfurique concentré sont colorées en bleu par l'acide azotique.

En traitant une solution alcoolique du thiobiazol par le chlorure mercurique, les auteurs ont obtenu une *combinaison mercurique* $\text{C}^6\text{H}^6\text{Az}^3\text{S}.\text{HgCl}$ qui cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 193° , solubles dans l'alcool dilué.

L'acide azotique concentré ou dilué transforme le phénylamidothiobiazol en un *dérivé trinitré* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzO}^3)^3\text{Az}^3\text{S}$ qui fond à 221° et qui se présente sous forme de prismes orangés, insolubles dans l'eau, solubles dans l'acétone et dans l'acide acétique bouillant. Ce composé résiste bien aux acides et se dissout dans les alcalis en formant des sels colorés en jaune. Le *sel de sodium* cristallise en aiguilles peu solubles dans la soude.

Le *nitrosophénylamidothiobiazol* $\text{C}^6\text{H}^6\text{Az}^4\text{SO}$ a été obtenu en traitant une solution alcoolique du phénylamidothiobiazol par le nitrite d'amylo et par l'acide chlorhydrique, et en précipitant par l'eau après un certain temps. Il cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 98° , solubles dans l'alcool dilué et dans l'acide sulfurique concentré. Cette dernière solution se colore peu à peu en violet.

L'acétylphénylamidothiobiazol



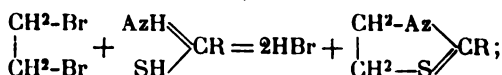
se prépare en chauffant le phénylamidothiobiazol avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium, et en précipitant ensuite par l'eau ; paillettes blanches, fusibles à 162° , solubles dans l'alcool dilué.

Le *dérivé benzoylé* correspondant, $C^{15}H^{11}Az^3SO$, obtenu en traitant le thiobiazol par le chlorure de benzoyle et la soude, cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 157° , solubles dans l'alcool. En réduisant ce dérivé benzoylé par la poudre de zinc et l'acide sulfurique, on obtient de la benzanilide. Une dissolution de la même substance dans l'acide sulfurique concentré est colorée en violet par le bichromate de potasse. Ces deux réactions démontrent que les deux radicaux aromatiques sont reliés au même atome d'azote.

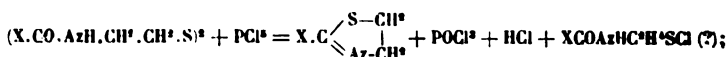
P. FREUNDLER.

Sur un nouveau mode de préparation des thiazolines ; 2. GABRIEL et Carl von HIRSCH (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2609). — Les thiazolines ont été obtenues de plusieurs façons :

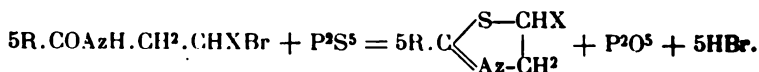
1° En chauffant les bromures d'éthylène, de propylène, etc., avec les thio-amides



2° En traitant les disulfures du type $(XCO.AzH.CH^2.CH^2.S)^2$ par le perchlorure de phosphore

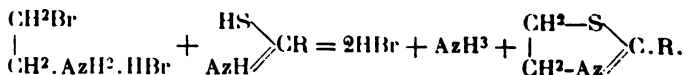


3° En chauffant les bromamides avec du sulfure de phosphore



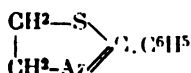
Tous ces procédés fournissent des rendements extrêmement faibles et ils ne peuvent pas être employés dans tous les cas.

Les auteurs ont réussi à préparer les thiazolines d'une façon plus avantageuse en faisant réagir les thio-amides sur les amines bromées



La réaction n'est pas quantitative, car une partie de la thio-amide se décompose en hydrogène sulfuré et en nitrile, mais les rendements varient encore entre 40 et 80 0/0.

Les auteurs ont préparé ainsi la μ -phénylthiazoline



en chauffant vers 160-165° un mélange de bromhydrate de brométhylamine (105 gr.) et de thiobenzamide (7^{gr},5) jusqu'à ce qu'une prise d'essai reste liquide quand on la précipite par l'eau. On épuise ensuite la masse par l'acide chlorhydrique. La μ -phénylthiazoline a été caractérisée par son picrate et son chloroplatinate (S. Gabriel et Ph. Heymann, *D. ch. G.*, t. 23, p. 157; t. 24, p. 783).

La β -méthyl- μ -phénylthiazoline $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} - \text{S} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{Az} \quad \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ s'obtient

de la même façon, en chauffant à 155° le bromhydrate de β -bromopropylamine avec de la thiobenzamide.

La μ -méthylthiazoline $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{S} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{Az} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ est un liquide incolore qui bout vers 144°. On la prépare en chauffant à 90° de la thioacétamide (4 gr.) avec du bromhydrate de brométhylamine (10 gr.). Les rendements sont de 80 0/0 de la théorie.

La μ -éthylthiazoline $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{S} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{Az} \quad \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ s'obtient de même à partir de la thiopropionamide et du bromhydrate de brométhylamine (18 gr.). Il faut chauffer le mélange à 125-130°. En employant une quantité double de bromhydrate, le rendement s'élève de 22 à 43 0/0.

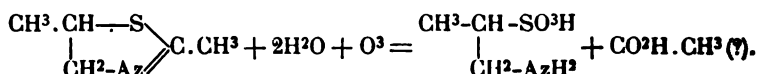
La μ -éthylthiazoline est assez soluble dans l'eau. Elle bout vers 162°, et fournit un *picrate* $\text{C}_2\text{H}_5\text{SAz} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Az}_3\text{O}_7$ qui cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 135°, solubles dans l'eau chaude. Le chloroplatinate n'a pu être isolé à l'état solide.

La $\mu\beta$ -diméthylthiazoline $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CH} - \text{S} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{Az} \quad \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ résulte de l'action du bromhydrate de bromopropylamine (6 gr.) sur la thioacétamide (2 gr.) à 135°. C'est un liquide peu soluble dans l'eau, qui bout à 152°. Dans ce cas, le rendement est de 50 0/0.

Le *picrate* est très soluble dans l'eau, de même que le *chloroplatinate* $\text{C}_2\text{H}_5\text{Az} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Az}_3\text{O}_7$ et que le *chloraurate* qui cristallise en beaux prismes.

En chauffant une solution acide d'un sel de $\mu\beta$ -diméthylthiazoline

avec un excès d'eau de brome, au bain-marie, on transforme cette base en β -méthylthaurine :



La $\beta\mu$ -méthyléthylthiazoline $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \cdot \text{CH} - \text{S} \\ | \quad \quad \quad // \\ \text{CH}^2 - \text{Az} \quad \quad \quad \text{C} \cdot \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$ s'obtient en

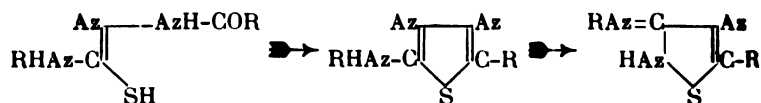
chauffant vers 140-150° un mélange de bromhydrate de bromopropylamine (5 gr.) et de thiopropionamide (2 gr.). C'est un liquide limpide, soluble dans l'eau, qui bout vers 72°, et qui fournit un picrate également soluble dans l'eau.

F. FREUNDLER.

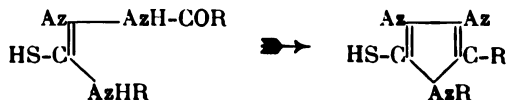
Préparation du triazol et de ses homologues; Martin FREUND (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2483). — Les dérivés acétylés de la thiosemicarbazide et de ses dérivés de substitution peuvent exister sous deux formes stéréoisomères



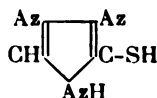
qui n'ont pas été isolées; cependant, si on déshydrate ces corps, on obtient deux séries de dérivés isomères. Si la déshydratation est effectuée au moyen du chlorure d'acétyle, on obtient des thiothiazolines



et si elle est produite par l'action de la chaleur, il se forme des triazols



Triazolthiol



— On l'obtient en chauffant la formylthiosemicarbazide à 190°,

jusqu'à commencement de dégagement d'ammoniaque ou d'acide sulfureux. On purifie par cristallisation dans l'eau. Ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 215-216°; il est très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, le benzène et le chloroforme; l'acide chlorhydrique ne l'attaque pas et il ne fournit pas de dérivé acétylé. Il précipite les solutions de sulfate de cuivre, d'azotate d'argent, de sublimé et de sulfate de zinc, mais ne réduit pas la liqueur de Fehling. Chauffé doucement avec l'acide sulfurique concentré, il donne un violent dégagement d'acide sulfureux, ce que ne font pas les thiobiazolines.

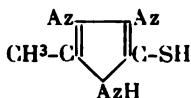
Le thiazolthiol, chauffé avec de l'eau oxygénée à 3 0/0, donne le disulfure $C^3H^2Az^3S-SAz^3H^2C^3$ qui cristallise dans l'acide acétique en prismes fusibles à 222°. Ce corps est peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool, l'éther et le benzène.

Triazol



— On l'obtient en chauffant le disulfure précédent avec de l'eau oxygénée où il se dissout peu à peu. Par évaporation, on obtient une huile qu'on reprend par l'eau; la liqueur est additionnée de sulfate de cuivre puis d'ammoniaque jusqu'à redissolution du précipité et enfin d'acide acétique jusqu'à réaction acide. On obtient ainsi un précipité bleu qui est le triazol cuprique $(C^3H^2Az^3)^2Cu$. En décomposant ce dernier par l'hydrogène sulfuré, on obtient le triazol qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 119-120°.

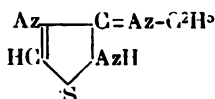
C.-méthylthiazolthiol



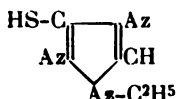
— Obtenu à partir de l'acétylthiosemicarbazide, ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 260-261°; il est facilement soluble dans l'eau chaude et l'alcool, insoluble dans l'éther et le benzène.

4-Ethylthiosemicarbazide $C^3H^5AzH-CS-AzH-AzH^2$. — Ce corps est obtenu en traitant l'éthylsénévol par l'hydrate d'hydrazine; il fond à 84°.

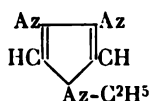
Par ébullition avec l'acide formique, il fournit le dérivé formylé correspondant $C^3H^5-AzH-CS-AzH-AzH-COH$ qui cristallise en feuillets fusibles à 163-164°. Ce corps est soluble dans l'eau chaude et l'alcool, insoluble dans l'éther.

Ethylimidothiobiazoline

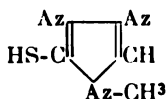
— On l'obtient en traitant le dérivé formylé ci-dessus par le chlorure d'acétyle. Cette biazoline (son chlorhydrate) se présente en cristaux rhombiques fusibles à 212°. La base libre est solide, mais très hygroscopique.

N.-éthyltriazolthiol

— On l'obtient en chauffant la formyléthylthiosemicarbazide au-dessus de son point de fusion. Ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 96-97°; comme tous les triazolthiols, et à l'encontre des imidobiazolines, il possède une réaction acide; il donne un sel de sodium qui se décompose à 145°.

N.-éthyltriazol

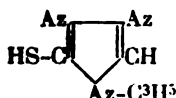
— On le prépare en traitant le thiol correspondant par l'eau oxygénée. Son chlorhydrate, très soluble dans l'alcool et l'eau, fond à 196°.

N.-méthyltriazolthiol

— Ce corps se prépare en chauffant la 1-formyl-4-méthylthiosemicarbazide au-dessus de son point de fusion; il fond à 168°; son sel de sodium se ramollit vers 130° et se décompose vers 200°.

N.-méthyltriazol $\text{C}^2\text{H}^3\text{Az}^2 = \text{Az} - \text{CH}^3$. — Il dérive du précédent par action de l'eau oxygénée. Il fond à 90° et donne des solutions fortement alcalines. Le chlorhydrate fond à 186°.

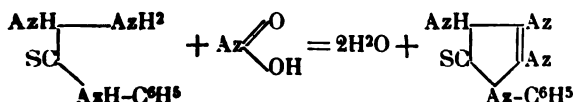
Le méthyltriazol donne un chloroplatinate et un chloromercurate qui cristallisent en tables fusibles à 175°.

N.-allyltriazolthiol

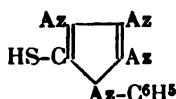
— Obtenu par chauffage de la 1-formyl-4-allylthiosemicarbazide. Il fond à 111°.

E. BLAISE.

Dérivés du triazosulfol ; Martin FREUND et Heinrich P. SCHWARTZ (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2491). — Lorsqu'on traite la 4-phénylthiosemicarbazide par l'acide nitreux, on obtient un dérivé du tétrazol :



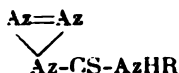
que les alcalis transforment en un thiol isomère.



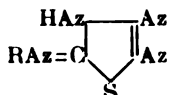
Il n'en est plus de même avec les thiosemicarbazides substituées par des alcoyles gras. La réaction se passe de la manière suivante :



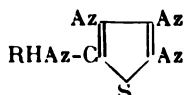
mais le corps obtenu, chauffé avec l'eau ou les acides, perd facilement la moitié de l'azote qu'il renferme ; ce n'est donc pas un tétrazol et il ne peut être représenté que par les schémas suivants :



I.

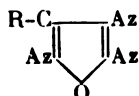


II.

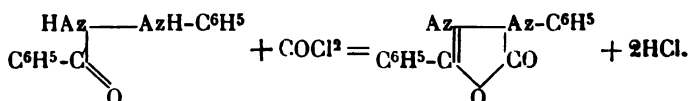
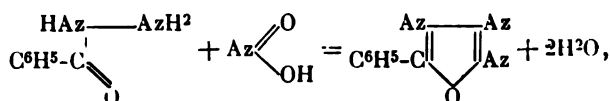


III.

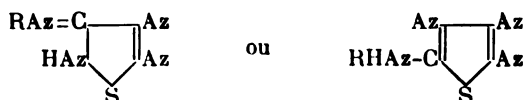
Par la perte d'azote qu'il subit facilement, ce dérivé triazolique se rapproche des azides de Curtius $\begin{array}{c} \text{Az} \\ || \\ \text{Az} \end{array} \text{Az-CO-R}$. Néanmoins, l'auteur préfère à la formule de Curtius le schéma suivant :



et les azides se formeraient par un mécanisme analogue à celui qui donne les oxybiazolidines.

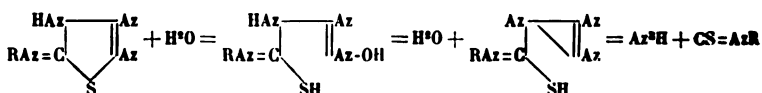


Les corps obtenus par l'auteur répondraient donc aux schémas :

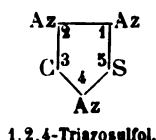


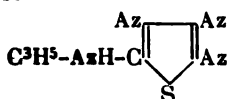
La décomposition par l'eau bouillante en azote, soufre et alcoylcyanamide s'explique alors facilement, tandis que la formule $\text{Az}^2-\text{CS}-\text{AzHR}$ ferait prévoir un dédoublement en sénévol et azoïmide.

En chauffant les nouveaux composés avec de l'acide chlorhydrique, il se dégage également de l'azote, mais il n'y a pas d'élimination de soufre et le corps obtenu (R) $\text{CAz}^2\text{HS}-\text{HCl}$ est désigné par l'auteur sous le nom de chlorhydrate d'alcoylthiococyanamide. Ces sels sont peu stables et les bases qui leur correspondent se décomposent facilement avec perte de soufre. Par chauffage avec les alcalis, on obtient surtout de l'azoïmide et un sénévol, ce qui peut s'expliquer par la série des transformations suivantes :



L'auteur attribue à l'anneau qui renferme un atome de soufre, un atome de carbone et trois atomes d'azote, le nom de triazosulfol. Cet anneau peut présenter deux formes isomériques qui sont numérotées de la manière suivante :

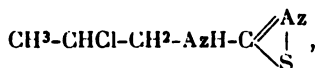


amidotriazosulfol

Chlorhydrate d'allylsemicarbazide en solution aqueuse est né d'azotite de potassium en solution la plus concentrée possible en quantité théorique. On refroidit fortement et on agite. On obtient une huile qui cristallise bientôt. Les cristaux sont peu solubles dans l'éther et dans l'alcool, peu solubles dans le benzène et la ligroïne. Ils se présentent en cristaux fusibles à 54°. Chauffés rapidement, ils détonent.

L'amidotriazosulfol est basique; chauffé avec de l'eau, il perd de l'azote qu'il renferme et la totalité de son soufre. Dans l'eau mère, on retrouve de l'allylcyanamide.

À l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, il se dégage de même de l'azote que renferme le sulfol, mais il ne se précipite pas de soufre. La liqueur additionnée de chlorure de platine donne un précipité constitué par des octaèdres fusibles à 235° et qui ont la formule $(\text{C}^8\text{H}^{14}\text{Az}^4\text{S}^2\text{Cl}^2)_2\text{HClPtCl}_4$. La base $\text{C}^4\text{H}^7\text{Az}^2\text{SCl}$ a le même la constitution suivante :



l'acide chlorhydrique s'étant fixé sur le groupe allyle.

L'amidotriazosulfol se dissout dans la soude sans dégagement d'azote, mais avec une légère précipitation de soufre; il se dissout dans ces conditions de l'allylsénévol et de l'azoïmide.

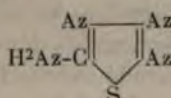
Triméthylamidotriazosulfol. $\text{CH}^3\text{-AzH-CAz}^3\text{S}$. — On l'obtient par l'action de la méthylthiosemicarbazide. Ce corps fond à 96°. Chauffé avec de l'eau, il perd de l'azote et du soufre et fournit de l'allylcyanamide. Celle-ci, facilement soluble dans l'alcool, est peu soluble dans l'alcool, l'eau et l'éther froids. Elle fond à 140°, se resolidifie un peu plus haut et fond alors à 179°. Le produit cristallise à 179°, recristallisé dans l'eau, fond de nouveau à 123° et constitue la triméthylisomélamine formée par condensation de l'allylcyanamide.

En chauffant le méthylamidotriazosulfol avec de l'acide chlorhydrique, on obtient le chlorhydrate de méthylthiocyanamide $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2$. Ce sel se décompose lorsqu'on le chauffe. La base correspondante est instable et perd du soufre.

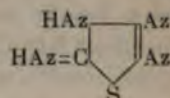
Ethylamidotriazosulfol $C^2H^3-AzH-CAz^3S$. — Ce corps, préparé par la méthode générale, fond à 66-67°. Traité par l'acide chlorhydrique, il fournit la méthylisomélamine fusible à 90-92°.

E. BLAISE.

Sur l'amidotriazosulfol; Martin FREUND et A. SCHANDER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2500). — En traitant la thiosemicarbazide par l'acide azoteux, on obtient un corps qui, d'après les considérations développées dans l'article précédent peut répondre aux deux schémas suivants :



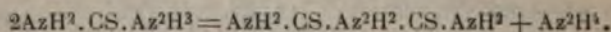
Amidotriazosulfol.



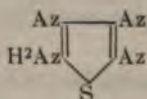
Imidotriazosulfoline.

La thiosemicarbazide a été préparée de la manière suivante : on dissout le sulfate d'hydrazine (50 gr.) dans de l'eau chaude (200 gr.) et on ajoute du carbonate de potasse sec (27 gr.). On obtient ainsi une solution de sulfate d'hydrazine $(Az^2H^4)^2SO^4H^2$ à laquelle on ajoute du sulfocyanate de potasse (40 gr.) ; on fait bouillir quelques minutes, on précipite le sulfate de potasse par l'alcool chaud (100 à 300°) et on filtre. La solution de rhodanate d'hydrazine est alors chauffée pour chasser l'alcool, puis portée à l'ébullition jusqu'à ce que la masse sirupeuse restante commence à émettre des vapeurs abondantes. Le produit solide qui reste après refroidissement est additionné d'un peu d'eau et essoré. On chauffe à nouveau la liqueur filtrée qui renferme beaucoup de rhodanate non transformé et on recommence cinq à six fois le même traitement.

On transforme ensuite en chlorhydrate qu'on précipite de sa solution aqueuse par l'acide chlorhydrique concentré. On peut encore saturer la liqueur d'acide chlorhydrique, mais il faut refroidir fortement, sans quoi il se produit une réaction violente qui donne de l'hydrazodithiocarbamide et du chlorhydrate d'hydrazine :



Amidotriazosulfol

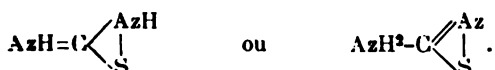


— On traite, comme il a été indiqué précédemment, la thiosemicarbazide par l'acide azoteux. L'amidotriazosulfol ainsi obtenu est

peu soluble dans l'éther d'où il cristallise en longues aiguilles. Il est plus soluble dans l'alcool méthylique d'où il cristallise en prismes d'apparence hexagonale. Ce corps se décompose à 128-130° en détonant. L'iodure de méthyle ne réagit pas sur lui et l'anhydride acétique le décompose ainsi que l'azotate d'argent.

Par ébullition avec l'eau, l'amidotriazosulfol le décompose en azote, soufre et cyanamide. L'aniline provoque la même réaction.

Par chauffage avec l'acide chlorhydrique concentré, on obtient le chlorhydrate de thiocyanamide avec dégagement d'azote. Ce chlorhydrate $\text{CH}^3\text{Az}^2\text{S} \cdot \text{HCl}$ cristallise en aiguilles qui se ramollissent vers 160-170° et se décomposent à 186°. La constitution de la base peut être représentée par un des schémas :



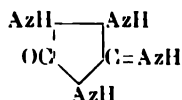
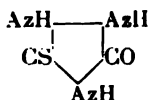
Cette base est extrêmement instable, son chlorhydrate donne un chloromercurate cristallisant en aiguilles et un chloroplatinate $(\text{CSAz}^2\text{H}^2\text{HCl})^4\text{PtCl}^4$ qui se décompose à 165°.

Par action du brome en liqueur alcoolique, l'amidotriazosulfol fournit un composé fondant vers 19° en se décomposant et qui répond à la formule $\text{CH}^3\text{Az}^2\text{SHBr}$.

En traitant l'amidotriazosulfol par les alcalis, on obtient de l'azoïmide.

F. BLAISE.

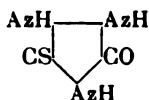
Sur le thio-urazol ; Martin FREUND et A. SCHANDER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2506). — Les auteurs ont cherché à obtenir, à partir de l'hydrazothiodicarbanide $\text{AzH}^2\text{CO}-\text{AzH}-\text{AzH}-\text{CS}-\text{AzH}^2$, le thio-urazol et l'imido-urazol encore inconnus.



Le second de ces corps n'a pu être obtenu.

Hydrazothiodicarbanide $\text{AzH}^2\text{CO}-\text{AzH}-\text{AzH}-\text{CS}-\text{AzH}^2$. — On l'obtient par action directe du cyanate de potasse (6^{gr},5) sur le chlorhydrate de thiosemicarbazide (10 gr.) en solution aqueuse.

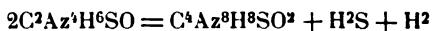
Ce corps se ramollit à 219° et fond en se décomposant vers 218-220°. Il possède à la fois des propriétés basiques et acides ; c'est ainsi qu'il donne un sel potassique et un chlorhydrate.

Thio-urazol

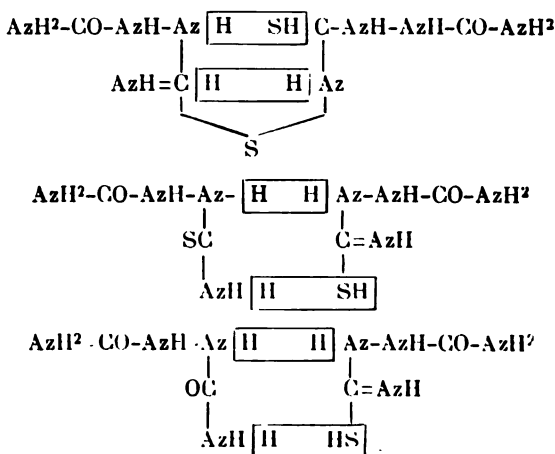
On l'obtient en faisant bouillir pendant une demi heure une solution d'hydrazothiodicarbamide (5 gr.) dans l'acide chlorhydrique concentré (25 gr.). Par refroidissement, on obtient d'abord du chlorhydrate de thiosemicarbazide, puis après évaporation, du chlorhydrate d'ammoniaque qu'on élimine par lavage à l'eau, et du thio-urazol. Après cristallisation dans l'eau chaude, celui-ci fond à 177°.

Le thio-urazol se dissout dans la soude et peut également fournir un chlorhydrate que l'eau dissocie. Il précipite l'azotate d'argent. Ce corps se dissout dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique; il est presque insoluble dans l'alcool amylique, l'éther acétique et le chloroforme.

En chauffant l'hydrazothiodicarbamide avec le perchlorure de fer, les auteurs espéraient obtenir l'amido-urazol. En réalité, il se forme un chlorhydrate $\text{C}^4\text{H}^8\text{Az}^8\text{SO}^2\text{HCl}$, facilement soluble dans l'eau chaude, fusible vers 219-224°. La base correspondante précipitée par l'ammoniaque, insoluble dans l'alcool et l'acide acétique, cristallise dans l'eau bouillante, se ramollit vers 198° et fond à 204-205°. Cette base s'est formée d'après l'équation suivante :



et peut répondre à l'une des constitutions suivantes :



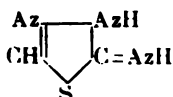
Phénylhydrazothiodicarbamide

— On l'obtient facilement en traitant la thiosemicarbazide (4 gr.) par le cyanate de phényle (6 gr.) en liqueur alcoolique. Il se ramollit à 210° et fond à 217-218°. Traitée par l'acide chlorhydrique, il fournit du thio-urazol avec élimination d'aniline. Il se forme en même temps de la diphenylurée et du chlorhydrate de semicarbazide.

E. BLAISE.

Dérivés de la thiobiazoline : Martin FREUND et Carl WEINECKE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2511). — En chauffant les acyldithiosemicarbazides avec le chlorure d'acétyle, on obtient des imidothiobiazolines (voir article précédent : sur la préparation du triazol). Ces corps fournissent des dérivés mono substitués dans l'imidogène du noyau ; en effet, ces dérivés sont différents de ceux qu'a obtenus Pulvermacher et où la substitution porte sur l'imidogène en chaîne latérale.

Formylthiosemicarbazide $\text{AzH}^2\text{-CS-AzH-AzH-CHO}$. — On l'obtient en chauffant la phénylsemicarbazide avec un excès d'acide formique. Ce corps cristallise dans l'alcool méthylique en tables fusibles à 174-175°, solubles dans l'eau chaude et l'alcool, insolubles dans l'éther, le benzène et le chloroforme, réduisant à froid la liqueur de Fehling.

Imidothiobiazoline:

— On l'obtient par action, à la température ordinaire, du chlorure d'acétyle en excès sur la formylthiosemicarbazide. Son chlorhydrate cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 149-150°. La base libre précipitée par la soude cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 191°. Elle est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther de benzène et le chloroforme. La liqueur de Fehling est réduite à l'ébullition seulement.

L'acide nitreux donne à froid un dérivé nitrosé $\text{C}^3\text{H}^4(\text{AzO})\text{Az}^3\text{S}$ jaune, fusible à 220° en se décomposant.

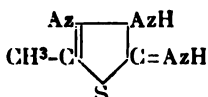
L'amidothiobiazoline, traitée par l'iode de méthyle en tube scellé, à 100°, fournit un dérivé méthylé $\text{C}^3\text{H}^7(\text{CH}^3)\text{Az}^3\text{S}$ qui se ramollit à 215° et se décompose à 243°.

En chauffant pendant trois heures en tubes scellés et à 100° la

formylthiosemicarbazide avec le chlorure d'acétyl, on obtient l'acétylimidothiobiazoline $C^2H^3(C^2H^3O)Az^3S$ qui cristallise en aiguilles fusibles à 268° . Ce corps se dissout dans les alcalis d'où le chlorhydrate d'ammoniaque le reprécipite; il ne réduit pas la liqueur de Fehling. Par ébullition avec l'acide sulfurique à 5 0/0, il régénère l'imidothiobiazoline.

Acétylthiosemicarbazide. — On l'obtient en traitant à froid la thiosemicarbazide par l'anhydride acétique. Elle cristallise en aiguilles et fond à 165° . Ses propriétés sont analogues à celles du dérivé formylé.

C.-méthylimidothiobiazoline



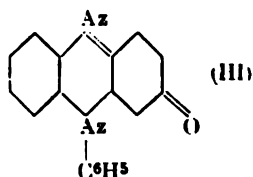
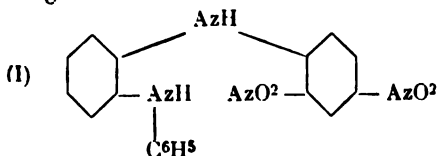
On la prépare par action directe du chlorure d'acétyl sur la thiosemicarbazide. Son chlorhydrate cristallise en aiguilles et fond à 110° . La base libre cristallise en feuillets fusibles à 235° , qui réduisent à l'ébullition la liqueur de Fehling. Son dérivé nitrosé fond à 227° en se décomposant. Le dérivé méthylé (son iodhydrate) cristallise en aiguilles fusibles à 215° et son chlorhydrate fond à 285° .

L'acétylméthylimidothiobiazoline obtenue par action du chlorure d'acétyl sur la thiosemicarbazide à 100° en tubes scellés, cristallise en aiguilles fusibles à 292° , insolubles dans les dissolvants usuels, sauf l'eau et l'alcool amylique bouillants.

Ce dérivé acétylé fournit un sel de sodium, cristallisant en aiguilles et fondant à 179° .

E. BLAISE.

Synthèse de l'aposafronone; F. KEHRMANN et BURGIN (D. ch. G., t. 29, p. 1819). — Il y a quelques années, l'un des auteurs a trouvé que, par fusion de la dinitrophényl-o.-aminodiphénylamine avec du benzile, il se forme un produit rouge qui, extrait par l'acide chlorhydrique, laisse cristalliser un chlorhydrate en petites aiguilles rouges :



Les auteurs ont repris l'étude de cette réaction et en arrivent à

usion que le benzile ne joue que le rôle de solvant et que le colorante qui se forme n'est autre chose que l'aposafranine de Jaubert.

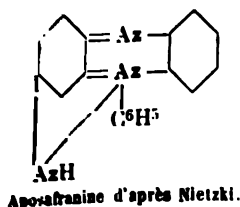
On fait un mélange intime de 1 gramme de dinitrophényl-o.-phénylamine et de 20 grammes d'acide benzoïque, et on le met à l'ébullition. La cuite, d'abord de couleur brunâtre, devient bientôt en rouge, tandis qu'il se dégage des vapeurs d'acide hypoazotique ; au bout de cinq minutes, la réaction est terminée ; on laisse refroidir, pulvérise et traite par l'ammoniac à chaud ; le résidu est lavé à l'eau, puis extrait par de l'éther 50 0/0 qui dissout l'aposafranone avec une couleur rouge. Par refroidissement, l'aposafranone cristallise en petites aiguilles à 248-249°.

Cette substance est en tous points identique avec l'aposafranone de Jaubert, obtenue au moyen de l'aposafranine. C'est une nouvelle preuve en faveur de la symétrie de la safranine. L'aposafranone est une faible base qui se dissout dans les acides minéraux étendus avec une couleur rouge jaunâtre et donne des sels cristallisés. Une solution d'aposafranone dans l'acide chlorhydrique étendu laisse précipiter, par l'adjonction d'une plus grande quantité d'acide, le chlorhydrate d'aposafranone sous forme de petits cristaux brillants semblables au chlorhydrate d'acétylsafranine, mais ces cristaux sont dissous par l'eau.

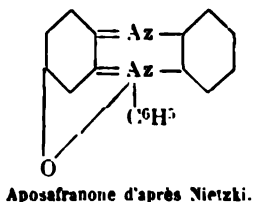
L'aposafranone ne donne pas de sels avec l'acide acétique ; elle reste en rouge brun dans l'acide sulfurique. G. F. JAUBERT.

Remarque au travail de R. Nietzki. Sur la constitution de la safranine ; O. FISCHER (D. ch. G., t. 29, p. 1870). — Comme on le voit, R. Nietzki, après avoir longtemps combattu la formule symétrique de la safranine, s'est enfin rendu à l'évidence et accepte la symétrie, non seulement pour la safranine, mais aussi pour les rosindulines, etc. Nietzki n'accepte pas la formule de Kehrman, qui veut que les sels et la base aient une structure quinoïde ; par contre, il reste de l'avis que les safranates, etc., sont des sels de bases ammoniums et que les bases, comme les substances comme l'aposafranone, la rosindone et la safranine, prennent naissance par la formation d'un anhydre interne entre l'hydroxyle du groupe ammonium et le groupe ou oxhydrile du noyau azinique. L'auteur, ainsi que Ed. et G. F. Jaubert, envisagent les sels et la base de la safranine comme des dérivés à liaison quinoïde en para. Quoique la conclusion de Nietzki soit plus conséquente avec elle-même que celle

de Kehrman, l'auteur croit pourtant qu'il faut rattacher tous ces dérivés à la forme paraquinoïde. Tout d'abord, il lui paraît très extraordinaire que cette formation d'anhydride adoptée par Nietzki se fasse avec un groupe situé en position méta :



ou



Ce serait le premier cas de formation d'anhydride avec un groupe en position méta. Il ne reste maintenant plus beaucoup de preuves en faveur de la formule de la safranine comme base ammonium. Nietzki se rejette à présent sur la soi-disant forte basicité de la safranine pour en faire une base ammonium ; mais l'auteur, en commun avec Ed. Hepp, a déjà montré que cette forte basicité n'existe pas et que l'on ne peut mettre sur le même rang les bases ammoniums quaternaires et les safranines.

Si l'on emploie pour la séparation des bases et des sels le moyen usuel de séparation, c'est-à-dire l'extraction au moyen de l'éther ou du méthylal, on voit que les safranines ne sont pas seulement décomposées par les alcalis caustiques, mais aussi par l'ammoniaque diluée et même par les carbonates alcalins ; dans ce dernier cas, il se forme, il est vrai, des carbonates de safranines qui sont difficilement décomposés. Il est à remarquer que les bases analogues, comme la pyridine, la benzylamine, etc., se combinent facilement à l'acide carbonique ; ce n'est pourtant pas une raison pour compter ces bases au rang des bases ammoniums quaternaires. Le plus simple représentant de cette série de matières colorantes, l'aposafranine, n'est pas plus basique avec ses trois atomes d'azote que l'orthophénylènediamine dont elle est un dérivé. On peut s'en assurer facilement.

L'auteur a dissous 1 gramme de chlorhydrate d'aposafranine dans 200 centimètres cubes d'eau et a ajouté une solution à 1 0/0 de carbonate de soude, puis a extrait par l'éther. L'éther dissout immédiatement la base avec une belle couleur rouge ; après cinq extractions avec 50 centimètres cubes d'éther, toute la base était extraite et la solution aqueuse décolorée. En répétant exactement la même expérience avec de l'orthophénylènediamine, il a fallu dix extractions pour arriver à enlever la totalité de la base.

Nietzki prétend que la forte basicité de la safranine ne peut s'expliquer si l'on admet la présence d'un groupe imide ; plus extraordinaire, d'après cet auteur, serait la forte basicité de la diacétylsafranine, de l'acétylaposafranine, etc. La base violette de cette dernière substance donne des sels colorés en jaune qui ne sont pas décomposés par les carbonates alcalins. L'auteur a répété ces expériences avec le chlorhydrate d'acétylaposafranine, de diacétylphénosafranine et enfin d'acétylrosinduline. Le chlorhydrate d'acétylrosinduline est immédiatement décomposé par la solution de carbonate de soude, et la base se dépose aussitôt en flocons rouges, tandis que le sel est coloré en jaune. Le chlorhydrate de diacétylphénosafranine est, d'après Nietzki, si difficilement soluble dans tous les dissolvants qu'il ne lui a pas été possible de le faire cristalliser. L'auteur trouve, au contraire, que cette substance se dissout facilement dans l'eau bouillante, d'où elle cristallise très bien.

Une solution de carbonate de soude décompose immédiatement ce sel.

Enfin, le chlorhydrate d'acétylaposafranine est décomposé par le carbonate de soude. Nietzki s'est trompé en affirmant qu'il ne l'était pas ; il forme un carbonate jaune que l'eau dissocie peu à peu.

Si l'on ajoute à la solution jaune de chlorhydrate d'acétylaposafranine de la soude caustique, puis que l'on sature l'alcali par de l'acide carbonique, on obtient une solution de carbonate colorée en jaune.

L'auteur montre encore que, même en opérant en solutions très diluées (1/1000^e), l'acétylaposafranine est décomposée par une solution de carbonate de soude à 1/1000^e. Il n'est pas étonnant que l'acétylaposafranine donne un chlorhydrate, car elle possède trois atomes d'azote ; on sait, au reste, que l'acétylation n'enlève pas toutes les propriétés basiques, car l'acétanilide est encore à même de se combiner à une molécule d'acide chlorhydrique.

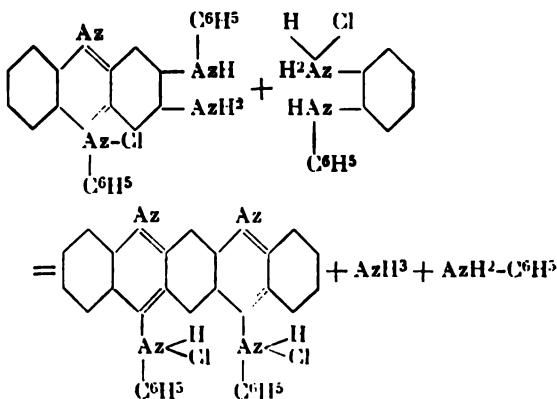
L'auteur a encore expérimenté sur quatre sels de soi-disant bases ammoniums : les produits de la réaction du benzile, de la β -naphthoquinone et de la phénanthrènequinone avec l'orthoaminodiphénylamine et l'orthoaminoditolylamine (les produits dérivés de la phénanthrènequinone sont dans le commerce sous le nom de flavinduline).

Ces quatre substances sont immédiatement décomposées par l'addition de soude en même temps que la base se dépose presque quantitativement.

L'auteur résume les faits qui parlent en faveur de la formule à liaison paraquinonique :

1° La formation des safranines au moyen des indamines ; 2° leur facile transformation en anilides, etc., ce qui rappelle la transformation des paraquinones en quinoneanilides ; 3° l'aposafranone ne contient pas d'hydroxyle ; 4° le safranole ne contient qu'un hydroxyle ; 5° l'aposafranone est une base faible ; 6° il est impossible de déceler dans les sels de l'aposafranine un groupe amino libre ; 7° la formation d'un anhydride, comme le veut Nietzki, avec un groupe en position méta, est très improbable. G. F. JAUBERT.

Sur un chlorure d'azonium isomère avec le chlorhydrate de diphénylfluorindine ; F. KEHRMANN et H. BURGIN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1820). — Si on chauffe un mélange intime du produit rouge obtenu par l'oxydation de l'orthoaminodiphénylamine avec son chlorhydrate et de l'acide benzoïque, il se forme en même temps qu'une petite quantité de diphénylfluorindine un corps isomère qui est un chlorhydrate d'azonium :



Cette nouvelle combinaison a été obtenue en plus grande quantité de la manière suivante :

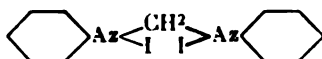
3^{gr},5 du produit d'oxydation, 3^{gr},8 de phényl-o-phénylènediamine, tous deux à l'état de chlorhydrate, et 75 grammes d'acide benzoïque, ont été chauffés à la température de 260°, puis la masse fondue a été dissoute dans l'alcool et ce dernier additionné de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Par refroidissement, il se sépare des cristaux qui sont un mélange des chlorhydrates de diphénylfluorindine et du produit isomère ; on les sépare par des cristallisations répétées dans l'alcool.

La nouvelle substance correspond à la formule $C^{30}H^{22}Az^4Cl^2$; elle a donc la même composition que le chlorhydrate de diphénylfluorindine; elle possède, par contre, d'autres propriétés. Elle se dissout dans l'eau, particulièrement dans l'eau chaude, sans décomposition, et dans l'alcool avec une belle couleur bleue. Ces solutions ne présentent aucun phénomène de fluorescence; par l'addition d'ammoniaque, la base se sépare sous forme de précipité cristallin vert bleuâtre.

Les auteurs se réservent l'étude de ces produits et répondent à quelques observations de O. Fischer et Ed. Hepp, relatives à la formation de la monophénylfluorindine au moyen de l'anilinoaposafranine et de l'orthophénylènediamine. Les auteurs maintiennent leur dire, c'est-à-dire que le produit d'oxydation de l'o.-aminodiphenylamine est identique à l'anilinoaposafranine; les deux produits fondent à 189-190°.

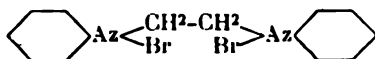
G. F. JAUBERT.

Sur l'iodure de méthylène dipyridine et sur la non-existence de la méthylène pyridine; S.-H. BAER et A.-B. PRESCOTT (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 988). — La pyridine et l'iodure de méthylène se combinent pour donner un produit d'addition cristallisé en fines aiguilles jaunes, fusibles à 220°, qui possèdent, d'après l'auteur, la constitution suivante :



Cet iodure de méthylènedipyridine est soluble dans l'eau, insoluble dans les alcools froids, dans l'éther, dans le chloroforme et dans le benzène. On l'obtient en mélangeant à froid des proportions équimoléculaires de pyridine et d'iodure de méthylène, ou en chauffant ce même mélange seul à 120°, ou mieux, avec de l'alcool au réfrigérant ascendant. Le produit est ensuite lavé à l'alcool absolu et recristallisé dans l'alcool à 50 0/0.

La pyridine forme également un produit d'addition avec le bromure d'éthylène, lorsqu'on chauffe un mélange équimoléculaire de ces deux substances en tube scellé, à 100° ou même à 170°. Le bromure d'éthylène dipyridine



cristallise en lamelles incolores, insolubles dans l'éther et qui fondent vers 295° en se décomposant.

P. FREUNDLER.

Sur le nitrosochlorure de menthène et sur quelques-uns de ses dérivés; W. O. RIEHTMANN et Edward KREMERS (*Am. Chem. Journ.*, t. 18, p. 762). — Les auteurs ont repris l'étude du menthène et de ses dérivés, afin d'en déterminer d'une façon exacte les propriétés physiques sur lesquelles les différents auteurs ne sont pas d'accord.

Le menthène qui a servi de point de départ a été préparé en déshydratant le menthol, soit au moyen du sulfate de cuivre anhydre, soit au moyen de bisulfate de potasse. Dans ce dernier cas, on chauffe 1 partie de menthol avec 2 parties de bisulfate à 180-200° pendant douze heures, et l'on fractionne ensuite le produit de la réaction. On obtient ainsi un menthène, bouillant vers 166-167°, dont la densité est égale à 0,8117 et dont le pouvoir rotatoire spécifique est en moyenne $[\alpha]_D = 24^\circ$.

Le nitrosochlorure de menthène a été obtenu en dissolvant un mélange de menthène (45^{cc}) et de nitrite d'éthyle (33^{cc}) dans de l'acide acétique glacial (45^{cc}) et en ajoutant ensuite 18 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et autant d'acide acétique. Le tout est entouré d'un mélange réfrigérant. On obtient successivement plusieurs dépôts de cristaux qui fondent à des températures variant entre 106 et 116°, et dont le pouvoir rotatoire est également variable. Certaines portions sont inactives, d'autres fournissent pour $[\alpha]_D$ le chiffre + 31°,2. Le nitrochlorure de menthène est donc un mélange d'isomères stéréochimiques, dont les uns sont dextrogyres, les autres lévogyres; d'autres, enfin, sont inactifs et ne peuvent être dédoublés.

Mais, quelque soit l'activité optique de ces nitrosochlorures, lorsqu'on les chauffe avec de la benzylamine et de l'alcool, ils fournissent tous un produit de condensation *inactif*, qui cristallise en aiguilles fusibles à 105,5-106°,5.

Si l'on chauffe le nitrosochlorure avec de la potasse alcoolique à 10 0/0, on obtient du *nitrosomenthène* qu'on purifie par des cristallisations dans l'alcool ou par un entraînement à la vapeur. Le nitrosomenthène fond vers 66,5-67°,5. Son pouvoir rotatoire dépend de celui du nitrosochlorure employé, il varie entre -1°,2 et -10°,1 pour $[\alpha]_D$. Plus le nitrosochlorure a un pouvoir élevé, moins le nitrosomenthène est actif.

Le nitrate de menthylamine a été préparé en réduisant le nitrosomenthène par l'acide acétique et la poudre de zinc, et en précipitant ensuite par l'azotate de sodium. Il n'a pas été étudié.

En chauffant le nitrosomenthène avec de l'acide chlorhydrique

concentré, additionné de son volume d'eau, les auteurs ont obtenu une *cétone* $C^{10}H^{16}O$, bouillant à $210-212^{\circ}$, dont la densité est environ 0,9163 et dont le pouvoir rotatoire spécifique est égal à $-1^{\circ},2083$.

Cette *cétone* fixe 2 molécules d'hydrogène sulfuré lorsqu'on sature sa solution alcoolique par un courant de ce gaz, et qu'on ajoute ensuite de l'ammoniaque concentré. Elle forme ainsi une combinaison qui cristallise en aiguilles fusibles à $212-215^{\circ}$, solubles dans le chloroforme et qui répond à la formule $C^{10}H^{16}O \cdot 2H^{\circ}S$.

Le *dérivé nitrosé* de la *cétone* $C^{10}H^{16}O$ a été obtenu en traitant celle-ci par le nitrile d'éthyle et une goutte d'acide chlorhydrique en solution dans la ligroïne. C'est une poudre blanche, amorphe, qui fond vers $115-115,5$ en brunissant.

L'*hydrazone* se prépare facilement en solution alcoolique, au moyen du chlorhydrate de phénylhydrazine et du bicarbonate de soude. Elle cristallise en aiguilles verdâtres, fusibles à $73,5-74^{\circ}$, qui se décomposent lorsqu'on les abandonne quelque temps à elles-mêmes.

Les auteurs n'ont pas obtenu de produits définis en combinant la *cétone* $C^{10}H^{16}O$ avec l'acétylphénylhydrazine et les o.- et p-tolylphénylhydrazines.

Ils ont cherché à réduire cette *cétone* en la traitant par le sodium en solution étherée, mais ils ont obtenu comme produit principal de la réaction un liquide qui bout vers $207-208^{\circ}$ et dont la densité est égale à 0,9019. Ce liquide paraît être constitué en majeure partie par la *cétone* primitive. Son pouvoir rotatoire spécifique est égal à $-0,8144$, et sa réfraction moléculaire à 46,36. Or, on peut calculer que la réfraction moléculaire théorique de l'alcool $C^{10}H^{16}O$ est égale à 47,14, tandis que celle de la *cétone* est 45,82. Ces chiffres sont trop voisins pour qu'on puisse trancher en faveur de l'un ou de l'autre. On obtient en plus de ce liquide une certaine quantité de cristaux, fusibles vers $160-162^{\circ}$, solubles dans l'alcool, dont la composition n'a pas été déterminée.

Si l'on déshydrate le soi-disant alcool $C^{10}H^{16}O$ au moyen du sulfate de cuivre anhydre ou du bisulfate de potasse, on obtient un composé liquide qui renferme 74 0/0 de carbone, 10,7 0/0 d'hydrogène et 15 0/0 d'oxygène, et qui fournit une oxime, fusible à $67-68^{\circ}$, et un sulfhydrate fusible à $212-214^{\circ}$. Ce liquide bout vers $204-206^{\circ}$; sa densité est égale à 0,9100 et son pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = -1^{\circ},39$. Sa constitution est encore indéterminée.

P. FREUNDLER.

Sur le menthène et le menthol tertiaire; L. MASSON et A. REYCHLER (*D. Ch. G.*, t. 29, p. 1843). — Les auteurs ont appliqué au chlorure de menthyle la méthode que leur a déjà donné le camphène.

On part du menthol habituel $[\alpha]_D = 50,3$, en solution alcoolique à 18,5 0/0 qu'on traite par le perchlorure de phosphore; puis on ajoute le chlorure de menthyle à une solution d'hydrate de potassium (75 gr.) dans le phénol (320 gr.); on chauffe pendant douze minutes à 150° et on distille. On lave avec la potasse et on rectifie sur le sodium. Le menthène bout à 160-166° et possède la densité 0,811 à 20°. Son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = -48,5$ alors que le chlorure de menthyle dont on part est inactif.

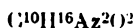
Pour avoir le menthol tertiaire, on fond le menthène avec de l'acide trichloracétique, on chauffe une demi-heure à 70-90° et on laisse le tout passer la nuit. On lave, on saponifie par la potasse alcoolique, puis on jette dans l'eau et on extrait à l'éther de pétrole, enfin l'on distille; la partie principale, passant vers 102-110° sous la pression de 23 millimètres, est soumise à une nouvelle rectification. On obtient ainsi le menthol tertiaire découvert par Bayer; il se présente sous forme d'un liquide huileux, incolore.

$D_{22} = 0,8999$; $n_{22} = 1,45979$; Pouvoir rotatoire nul.

Vitesse initiale d'éthérification..... 2 %
— trouvée pour le menthol ordinaire.... 12,5

Outre cette partie principale du fractionnement, on en a isolé une autre dans laquelle on s'attendait à retrouver le menthène régénéré mais son pouvoir rotatoire a été trouvé *dextrogyre* et égal à $[\alpha]_D = +44,2$ en solution alcoolique à 22 0/0. L. SIMON.

Action de l'acide nitreux sur quelques oximes de la série du camphre; Angelo ANGELI et Enrico RIMINI (*Rendi conti dei Lincei*, 1896, t. 5, p. 394). — Les auteurs ont déjà démontré dans un travail antérieur que par l'action de l'acide nitreux sur l'oxime camphorique on obtient un corps de la formule suivante, appelé par eux pernitrosocamphre :



lequel, très probablement, contient le groupement :

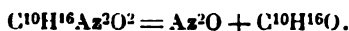


Par l'action du brome dans des conditions spéciales, le pernitrosocamphre donne un produit d'addition :

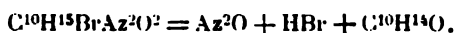


Ce dernier, traité par un alcali, se transforme en un produit isomérique : l'isobromopernitrosocamphre.

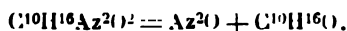
Tous ces composés, traités par de l'acide sulfurique, perdent 1 molécule d'eau en donnant naissance à des dérivés non saturés, possédant des caractères absolument différents des premiers. Le pernitrosocamphre, par l'action de ce réactif, donne un produit de nature cétonique que les auteurs nomment isocamphre :



Le bromopernitrosocamphre, et plus facilement encore l'isobromopernitrosocamphre, perdent 1 molécule de protoxyde d'azote et 1 molécule d'acide bromhydrique pour donner l'isocamphénone, composé cristallisé qui s'altère facilement à l'air :



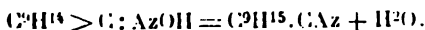
D'une façon analogue l'oxime de la camphénone se transforme sous l'action de l'acide nitreux en pernitrosocamphénone. La menthone donne aussi un nouveau dérivé. La fenchone, isomère de l'oxime du camphre, donne par l'action de l'acide nitreux un dérivé pernitrosé qui, traité par l'acide sulfurique, donne un produit cétonique :



Ce produit cétonique est identique à l'isocamphre. Il est très probable que l'isocamphre est à regarder comme un dérivé du métacymène. Que la fenchone puisse donner naissance à des dérivés du métacymène, le fait est déjà connu depuis longtemps, mais les auteurs ne s'expliquent pas très bien comment, au moyen de la même réaction, et en partant du camphre, on arrive à des produits identiques.

G. F. JAUBERT.

Sur le mononitrile de l'acide camphorique et les migrations atomiques de l'isonitrosocamphre ; G. ODDO et G. LEONARDI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, I, p. 405). — On sait que l'oxime camphorique traitée par le chlorure d'acétyle perd 1 molécule d'eau et donne le nitrile de l'acide campholénique

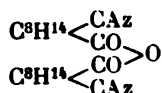


Quoique l'oxime camphorique soit une cétoneoxime, elle réagit dans ce cas comme une aldoxime, car dans cette réaction il y a rupture d'un des deux noyaux constituant la molécule du camphre.

L'un des auteurs ayant essayé d'étendre cette réaction à l'isonitrosocamphre, a obtenu une substance qui n'est ni un dérivé acétylé, ni un nitrile et qui, par addition d'eau, se transforme en une substance dont le point de fusion est très voisin de celui de l'isonitrosocamphre, mais qui diffère de ce dernier par ses réactions. A cette même époque, Angeli montrait que l'isonitrosocamphre, sous l'action de l'acide sulfurique, se transformait en imine camphorique. Les auteurs ont trouvé que l'isonitrosocamphre, sous l'action de divers agents se transforme en mononitrile de l'acide camphorique, d'après les réactions suivantes :



ou dans l'anhydride



Les auteurs ont observé cette migration moléculaire dans les cas suivants :

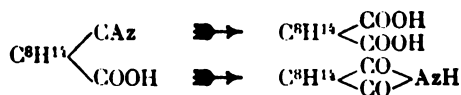
1° Par l'action du pentachlorure de phosphore ou du trichlorure de phosphore, puis de l'eau ;

2° Par l'action de l'anhydride acétique sur la solution aqueuse du composé sodique de l'isonitrosocamphre ; dans ce cas, il se forme d'abord l'anhydride qui, au bout d'un certain temps, surtout si la température est élevée, fixe de l'eau pour donner le nitrile ;

3° Par l'action du chlorure d'acétyle : on obtient simultanément le mononitrile et l'anhydride.

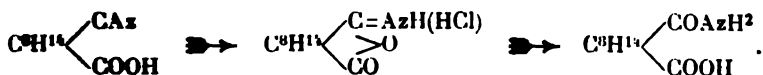
La constitution de ces deux corps ressort des faits suivants :

Le nitrile est un acide monobasique qui donne des sels et des éthers ; il contient en outre le groupe CAz, parce que, par l'action de l'acide chlorhydrique, il se transforme en acide camphorique et en imine camphorique



Par l'action du gaz chlorhydrique en solution d'éther sec, suivie

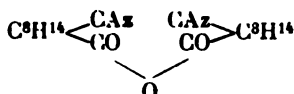
de l'action de l'eau, il y a formation d'acide camphoramique, avec formation d'un produit intermédiaire, d'après l'équation suivante :



Le sodium en solution alcoolique donne, par réduction, l'acide aminé correspondant, auquel les auteurs donnent le nom d'acide aminocampholique



L'anhydride s'obtient par l'action des déshydratants

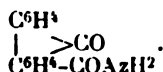


Cette réaction est la même que celle de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle sur l'isonitrosocamphre. A son tour, l'anhydride, par addition d'eau, redonne le mononitrile.

Le peu d'observations qui ont été publiées jusqu'à présent sur les migrations qui se produisent dans les isonitrosoacétone ne permettent pas aux auteurs de formuler des conclusions générales. Le travail le plus important est celui de Beckmann et de Wegerhoff sur la phénanthrènequinone oxime. Ces auteurs démontrent que, par l'action d'un mélange d'acide acétique et d'anhydride acétique saturé de gaz chlorhydrique, l'oxime se transforme en diphèneimine



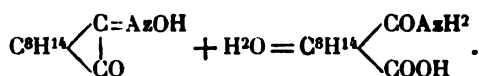
Par l'action de l'acide sulfurique concentré à la température de 100°, il y a aussi transformation en diphèneimine, puis en amide de l'acide orthodiphénylèneacétonecarbonique



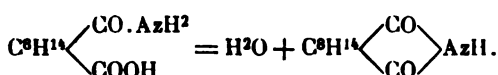
Avec le pentachlorure de phosphore, on a une réaction très compliquée avec un très petit rendement. De même le chlorure d'acétyle et l'anhydride acétique n'amènent pas de transposition.

L'action de l'acide sulfurique a été étudiée par Angéli et celle de l'acide chlorhydrique par Claisen et Manasse. Les auteurs

montrent que ces deux réactions sont identiques ; en effet, si l'on emploie au lieu d'acide sulfurique concentré de l'acide sulfurique dilué, avec la moitié de son poids d'eau, l'isonitrosocamphre se transforme, à 60°, quantitativement en acide camphoramique



Si l'on fait agir ensuite sur l'acide camphoramique de l'acide sulfurique concentré, à la température du bain-marie, on obtient de l'imine camphorique



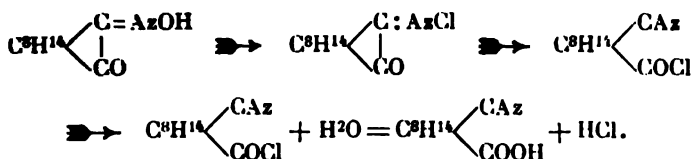
On obtient de même de l'imine camphorique par l'action de l'acide sulfurique concentré sur le mononitrile camphorique.

Les auteurs, dans la transposition de l'isonitrosocamphre en mononitrile camphorique, admettent que, dans le noyau, où se trouve le groupement atomique $-\text{CO}-\text{CAzOH}-$, doit exister une certaine tendance à la rupture et, par cela même, une certaine tension entre les atomes qui le composent. Ce fait trouverait son explication en admettant avec Baeyer que le noyau est hexaméthylénique ; il aurait, dans ce cas, une tension correspondante à l'angle de déviation des valences, — 5°, 16. Le fait est plus difficile à expliquer avec la formule de Bredt qui renferme un noyau pentaméthylénique dont la tension est de 0°, 44.

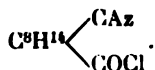
B.-mononitrile de l'acide camphorique. — On peut le préparer de plusieurs manières :

1° Par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'isonitrosocamphre. On met dans un ballon muni d'un tube de sûreté à acide sulfurique, 3 grammes de pentachlorure de phosphore et un peu de ligroïne bouillant à 60°, puis on ajoute peu à peu 3 grammes d'isonitrosocamphre sec, on agite le tout en refroidissant avec de l'eau. La réaction violente une fois passée, on chasse la ligroïne par distillation et on met le résidu huileux dans un dessiccateur à potasse où il cristallise au bout d'un temps assez long. En traitant le résidu par de l'eau, on obtient un précipité blanc que l'on lave avec de l'eau, puis que l'on dissout dans du carbonate de soude, on le reprécipite avec un acide et on le fait cristalliser deux ou trois fois de l'eau bouillante. Le produit obtenu fond à 150-151° et il se dissout sans coloration dans les alcalis.

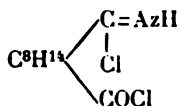
2° Par l'action du trichlorure de phosphore sur l'isonitrosocamphre. On opère comme dans le cas précédent, seulement pour 3 grammes d'isonitrosocamphre on emploie 5 grammes de trichlorure de phosphore. La réaction est moins vive que dans le cas précédent et le produit obtenu fond également à 150-151° et se dissout sans coloration dans les alcalis. Dans les deux cas, la réaction peut être représentée par les équations suivantes :



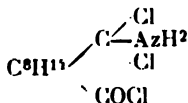
Par l'action du pentachlorure de phosphore sur le mononitrile de l'acide camphorique, on obtient un produit huileux qui cristallise très lentement et, sous l'action de l'eau, redonne la substance primitive. Si l'on emploie des quantités plus grandes de produits et que l'on refroidisse pendant la réaction et que l'on évite le dégagement de l'acide chlorhydrique, ce dernier s'additionne au chlorure acide qui se forme dans la première phase de la réaction



et le transforme très probablement en un mélange de chloroimine :



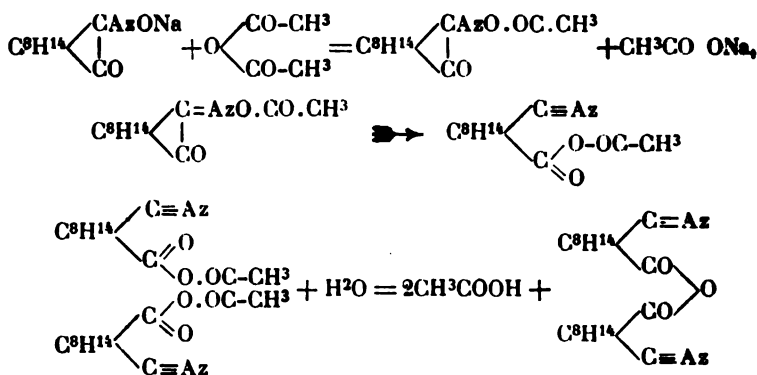
et de chloroamide :



Ces deux substances, traitées par l'eau, donnent de l'acide camphorique ;

3° Par l'action de l'anhydride acétique. On fait une solution de 4^{gr},5 d'isonitrosocamphre dans un peu d'eau et l'on ajoute 1 gramme de soude puis 4^{gr},5 d'anhydride acétique en agitant jusqu'à ce que l'odeur de ce dernier disparaisse. Si on extrait par l'éther l'huile qui se sépare, on obtient le mononitrile de l'acide camphorique ;

si, par contre, on laisse reposer le mélange pendant vingt-quatre heures à une température élevée ou mieux si l'on chauffe pendant quelques heures à l'étuve, on obtient par le refroidissement une substance blanche et solide, que l'on purifie en la dissolvant dans le carbonate de soude, la précipitant par de l'acide et la faisant cristalliser quelquefois de l'eau bouillante. On obtient ainsi le mononitrile avec un point de fusion égal à 150-151°. La réaction peut être représentée par les équations suivantes :



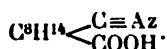
4° Par l'action du chlorure d'acétyle. On ajoute peu à peu 9 grammes d'isonitrosocamphre à 5 grammes de chlorure d'acétyle; il y a aussitôt un fort dégagement d'acide chlorhydrique, et sans attendre qu'il soit terminé, on ajoute de l'éther et on chauffe au réfrigérant ascendant. Le dégagement d'acide chlorhydrique continue, et au bout de cinq à six heures on voit un précipité blanchâtre; on chasse alors l'éther et on met le résidu à cristalliser sur de la chaux. On obtient ainsi des cristaux que l'on lave à l'éther puis que l'on fait cristalliser de l'eau bouillante.

Les auteurs ont employé, au cours de ces recherches, de l'isonitrosocamphre préparé par la méthode de Claisen; en employant de l'isonitrosocamphre préparé par la méthode d'Oddo, on arrive à des résultats différents. Les auteurs se réservent de revenir sur cette question.

L'isonitrosocamphre d'Oddo donne, par l'action directe du chlorure d'acétyle, l'anhydride du mononitrile de l'acide camphorique mélangée à cet acide. Le dérivé de Claisen donne, par contre, le dérivé acétylé de l'imine camphorique, qui est facilement décomposé. Par l'action du chlorure d'acétyle en solution étherée, les deux dérivés donnent l'acide et l'anhydride; pourtant, avec le dérivé Oddo on obtient plus d'anhydride, tandis qu'avec le dérivé

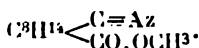
Claisen on obtient plus d'acide. En outre, les deux isonitrosocamphres diffèrent par leur pouvoir rotatoire, celui de Claisen montre un pouvoir rotatoire égal à $207^{\circ},3$ et celui d'Oddo un pouvoir rotatoire égal à $199^{\circ},5$.

Le mononitrile camphorique correspond à la formule :

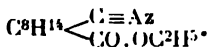


Il fond à $151-152^{\circ}$ sans altération, il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzène ; il est peu soluble dans la ligroïne, soit à froid, soit à chaud. Le mononitrile camphorique se distingue facilement de l'isonitrosocamphre par les caractères suivants : 1° Sa solution dans les alcalis est incolore, tandis que la solution alcaline de l'isonitrosocamphre est jaune ; 2° Traité en solution acétique par du nitrite de soude, le mononitrile camphorique ne donne pas de précipité jaune comme le fait l'isonitrosocamphre ; le précipité jaune que donne l'isonitrosocamphre est la camphoquinone.

Les auteurs ont encore préparé le sel d'argent du nitrile camphorique ; il se présente sous forme d'un précipité blanc volumineux. L'éther méthylique a été préparé en faisant agir sur $8^{\text{gr}},64$ de sel d'argent, 6 grammes d'iodure de méthyle suspendu dans un peu d'éther sec. On chauffe deux heures au réfrigérant ascendant, puis on chasse l'éther et il reste un liquide incolore qui distille à 270° ; il possède une odeur qui rappelle celle de la pipéridine, il est insoluble dans les acides. Il cristallise dans un mélange réfrigérant et se présente alors sous la forme de prismes transparents que l'on peut faire recristalliser dans la ligroïne ; ils fondent à $41-42^{\circ}$ et correspondent à la formule :

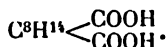


L'éther éthylique a été préparé de même ; il distille sans décomposition à 276° ; il cristallise difficilement et fond alors à $22-24^{\circ}$. Il correspond à la formule :



Action de l'acide chlorhydrique fumant. — Les auteurs ont chauffé 6 grammes de mononitrile avec une petite quantité d'acide chlorhydrique fumant, au cohobateur. La substance se dissout subitement, et au bout de douze minutes il commence à se précipiter une huile ; par le refroidissement cette huile fait prise, on la

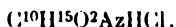
lave alors avec de l'eau, puis avec du carbonate de soude dilué qui la dissout. On précipite ensuite par de l'acide sulfurique et on fait cristalliser dans l'eau; on obtient ainsi des cristaux fusibles à 170° qui sont de l'acide camphorique :



Il reste une partie insoluble dans le carbonate de soude, on la purifie en la dissolvant dans de la soude caustique étendue, puis on la précipite par un courant d'acide carbonique et on la fait cristalliser dans l'eau. On obtient des aiguilles fusibles à 243-244° qui sont de l'imine camphorique; le rendement en imine et en acide est à peu près le même.

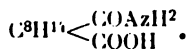
Action de l'acide sulfurique. — On chauffe 0^r,5 de mononitrile au bain-marie avec six fois son poids d'acide sulfurique concentré, puis on dilue avec de l'eau et on extrait par l'éther; l'extract étheré laisse un résidu que l'on fait cristalliser dans l'eau, il fond à 243-244° et constitue de l'imine camphorique.

Action du gaz chlorhydrique sec. — Si l'on fait agir sur une solution de mononitrile camphorique dans de l'éther sec un courant de gaz chlorhydrique sec, il y a d'abord absorption et la solution reste limpide, mais au bout d'un certain temps la solution laisse déposer une substance blanche cristalline. On la recueille sur un filtre, on la lave avec de l'éther sec et on la met à sécher sur de la paraffine. Cette substance est un chlorhydrate fusible à 156-158°; il correspond à la formule :



Le chloroplatinate a été préparé en ajoutant du chlorure de platine à la solution aqueuse du chlorhydrate ci-dessus; il précipite aussitôt en belles aiguilles jaunes. Ces dernières se dissolvent dans l'eau en se décomposant, et au bout d'un certain temps il cristallise de beaux cristaux prismatiques d'acide camphorique, fusibles à 174-176°.

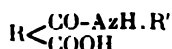
Le chloraurate a été préparé de même; il fond à 130-140°; dissous dans l'eau, il se décompose bientôt et donne de l'acide camphoramique fusible à 174-176°. L'acide camphoramique correspond à la formule :



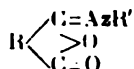
Le produit obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sec sur le mononitrile camphorique est un chlorhydrate qui fixe facile-

ment de l'eau en perdant son acide chlorhydrique et en donnant de l'acide β -camphoramique. Par l'action des alcalis dilués il redonne le mononitrile.

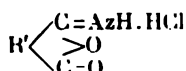
Pour ce qui concerne la formule de cet acide, les auteurs font remarquer que récemment Hoogewerff et Van Dorp, en traitant l'acide β -camphoramique par le chlorure d'acétyle ont obtenu un sel qui, traité par de l'ammoniaque à 12 0/0, a donné une substance que les auteurs appellent acide cyanolauronique, et qui n'est pas autre chose que le mononitrile camphorique. Les auteurs ont répété l'expérience et ont fait l'analyse du chloraurate obtenu. Hoogewerff et Van Dorp ayant démontré récemment que les acides aminés de la formule :



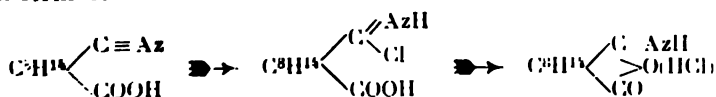
donnent par l'action du chlorure d'acétyle les bases :



que les auteurs nomment isoïmines et qui sont stables; ils attribuent par analogie la constitution suivante à l'acide camphoramique :

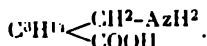


et le nomment chlorhydrate d'iso-imine. Les auteurs italiens acceptent cette formule, car ils ont trouvé que l'éther méthylique du mononitrile camphorique reste inaltéré sous l'action du gaz chlorhydrique en solution étherée, parce que, dans ce cas, il manque l'atome d'hydrogène mobile attaché au groupe carboxylique. La formation de ce chlorhydrate d'iso-imine peut être représentée par les formules suivantes :



en admettant qu'il se forme tout d'abord une chloro-imine qui se transforme ensuite en chlorhydrate d'iso-imine.

Réduction du mononitrile avec l'alcool et le sodium : Acide β -aminocumholique



— Les auteurs ont dissous 3 grammes de mononitrile dans

40 grammes d'alcool absolu, puis, à l'ébullition, on a ajouté 4 grammes de sodium en petits morceaux. Le produit de la réaction a été dilué avec de l'alcool absolu puis saturé lentement par un courant de gaz chlorhydrique sec, en ayant soin de refroidir. On filtre alors pour séparer le chlorure de sodium et le liquide filtré est évaporé à sec au bain-marie. Il reste une substance blanche que l'on fait cristalliser dans un mélange d'alcool absolu et de ligroïne; au bout de quelques cristallisations on obtient le chlorhydrate absolument pur. Il fond à 268-270° en se décomposant, et correspond à la formule :



Si on le maintient quelque temps à la température de 270°, jusqu'à ce que le dégagement de gaz ait cessé, le résidu liquide se prend par le refroidissement en une masse d'un blanc sale, que l'on purifie en la faisant cristalliser dans la ligroïne; cette substance fond à 228-230° et résulte du chlorhydrate qui a éliminé une molécule d'eau et une molécule d'acide chlorhydrique en se transformant en un anhydride

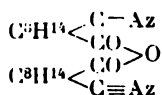


dont la structure est comparable à celle de la pipéridine ou de la pyrrolidine. Cette substance possède une certaine importance en ce sens qu'elle permet de passer du groupe du camphre au groupe des composés azotés cycliques.

La solution aqueuse du chlorhydrate de l'acide aminocamphorique, acidifiée avec de l'acide chlorhydrique et traitée avec une solution concentrée de nitrite de sodium, donne à la température ordinaire un précipité blanchâtre un peu huileux, qui, bouilli avec de l'eau, dégage une forte odeur d'essence d'orange. Les auteurs se réservent l'étude de cette réaction.

Le chloroplatinate se présente sous forme d'aiguilles jaunes fusibles à 270-290°.

Anhydride du mononitrile camphorique



— On obtient ce dérivé en dissolvant le mononitrile de l'acide camphorique dans la quantité calculée de soude caustique; on

ajoute à cette solution un poids égal d'anhydride acétique, puis on agite jusqu'à ce que l'odeur de ce dernier ait disparu et on extrait par l'éther. Après distillation de l'éther, il reste un résidu que l'on purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool absolu. On obtient ainsi de petits cristaux blancs prismatiques qui fondent à 172-173°. Ils sont peu solubles dans l'éther, le benzène et l'acide acétique, assez solubles dans l'alcool et très solubles dans le chloroforme. En les faisant bouillir avec de la potasse alcoolique et acidifiant par de l'acide chlorhydrique, le mononitrile précipite.

Action de l'acide sulfurique sur l'isonitrosocamphre. — L'isonitrosocamphre traité par l'acide sulfurique se transforme en deux phases en camphorimine; il y a d'abord formation d'acide β -camphoramique qui, par perte d'une molécule d'eau, se transforme en imine camphorique.

On mélange dans une capsule 3 grammes d'isonitrosocamphre avec 3 grammes d'acide sulfurique dilué avec la moitié d'eau et on chauffe au bain-marie. A 61° il se produit une petite déflagration et toute la masse fond; on dilue avec de l'eau et il se précipite une masse blanche que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool; on obtient ainsi l'acide β -camphoramique en gros prismes fusibles à 174-176°. Le rendement est théorique et les auteurs croient que c'est la meilleure méthode pour préparer l'acide camphoramique.

L'acide camphoramique, chauffé au bain-marie pendant dix minutes avec son volume d'acide sulfurique concentré se dissout, et après dilution avec de l'eau et neutralisation avec du carbonate de soude, l'éther extrait de l'imine camphorique fusible à 243°.

G. F. JAUBERT.

Composés acides des matières colorantes jaunes naturelles (2^e partie); A. G. PERKIN (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1439). — Dans une précédente communication (*Bull. Soc. chim.*, 1896, t. 16, p. 310), Perkin et Pate ont montré que les acides minéraux réagissent, en présence d'acide acétique bouillant, sur les matières colorantes naturelles, pour donner des produits d'addition de une molécule d'acide minéral à une molécule de matière colorante. Les auteurs ont essayé l'action des acides minéraux sur les matières colorantes se rapportant aux groupes de la benzophénone, de la xanthone, de la phéno- γ -pyrone phénylée et de l'anthraquinone.

Aucune substance du groupe de la benzophénone, notamment l'alizarine jaune A (trihydroxybenzophénone) $C^6H^5-CO-C^6H^2(OH)^3$ et la maclurine (pentahydroxybenzophénone) ne se combine avec les acides.

Il en est de même pour les matières colorantes du groupe de la xanthone et de l'antraquinone.

Dans le groupe de la phéno- γ -pyrone phénylée, la myricétine, la quercétine, la rhamnétine, la rhamnazine, le morin, la lutéoline et la fisétine donnent toutes une combinaison de 1 molécule de matière colorante avec 1 molécule d'acide sulfurique, et, à part la rhamnétine et la rhamnazine, elles se combinent également avec une molécule des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

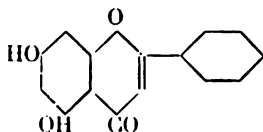
Le chlorhydrate de quercétine répond à la formule $C^{15}H^{10}O^7.HCl$.

L'iodhydrate se décompose déjà à 40°.

L'iodhydrate de morin $C^{15}H^{10}O^7.HI$ est, au contraire, stable à 100°.

L'iodhydrate de lutéoline $C^{15}H^{10}O^6.HI$ est stable et n'a pas d'eau d'hydratation, tandis que le chlorhydrate et le bromhydrate cristallisent avec $1H^2O$.

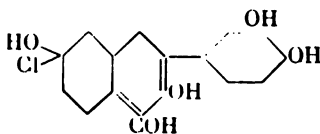
La chrysine, matière colorante des bourgeons de peuplier, à laquelle on attribue la constitution suivante



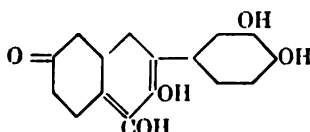
ne se combine pas avec les acides minéraux. L'auteur a essayé également de combiner avec ces acides certains dérivés des matières colorantes. L'éther tétraméthylque de la quercétine se combine à l'acide sulfurique, mais non aux acides chlorhydrique et bromhydrique, mais la dibromoquercétine et le tétrabromomorin ne donnent pas de composés acides.

Ces résultats montrent que des quatre groupes, les seuls dérivés du groupe de la quercétine, la chrysine exceptée, se combinent aux acides minéraux.

L'auteur discute la constitution de ces composés et trouve qu'elle doit être très vraisemblablement représentée, pour le chlorhydrate de fisétine par exemple, par le schéma



Ce sel dériverait d'une modification instable de la fléétine, qui serait représentée par la formule quinonique suivante :



A. VALEUR.

Étude des alcaloïdes de l'aconit (13^e partie). Sur l'atisine, alcaloïde de l'aconitum heterophyllum ; Hooper Albert DICKINSON-JOWETT (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1518). — L'aconitum heterophyllum se distingue des autres variétés d'aconit en ce qu'il n'est pas toxique. Broughton a signalé la présence d'un alcaloïde, l'atisine et Wasowicz, outre cette substance, a extrait des racines de l'aconitum heterophyllum, de l'acide aconitique.

L'auteur a repris cette étude ; il confirme la présence de l'acide aconitique et appuie la formule $C^{23}H^{31}AzO^2$ donnée à l'atisine par Alder Wright, mais insuffisamment établie.

Pour extraire l'atisine, l'auteur épuise les racines dans un appareil à déplacement, par un mélange des alcools méthylique et amylique dans la proportion de trois volumes du premier pour un du second. La liqueur est distillée au bain-marie ; on laisse déposer, on décante et on agite la solution avec de l'acide sulfurique étendu au centième jusqu'à ce qu'il ne lui enlève plus d'alcaloïde. Le liquide acide est agité avec du chloroforme qui enlève l'alcool amylique et, après neutralisation, concentré au bain-marie. La solution concentrée, alcalinisée par la soude, est épuisée à l'éther, ou au chloroforme tant que ces liquides enlèvent une quantité appréciable d'alcaloïde. Après lavage à l'eau, l'éther ou le chloroforme est distillé et le résidu neutralisé par la plus petite quantité possible d'acide sulfurique. On neutralise partiellement par une solution aqueuse de soude qui précipite des matières résineuses et l'on recommence plusieurs fois ce traitement jusqu'à ce que la solution acide de l'alcaloïde soit incolore. On précipite alors l'alcaloïde, on le lave à l'eau, et on le transforme en chlorhydrate qu'on purifie par cristallisation dans l'eau puis dans l'alcool.

Pour extraire l'alcaloïde restant dans les différentes liqueurs, on précipite celles-ci par l'iodure mercurico-potassique et on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré ; on obtient ainsi une petite quantité d'iodhydrate d'atisine.

La quantité d'atisine trouvée dans les racines de l'aconitum heterophyllum, n'a pas dépassé 0,2 à 0,3 0/0.

L'*atisine*, régénérée de son chlorhydrate au moyen de la soude, se présente sous forme d'un vernis incolore, faiblement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, insoluble dans la ligroïne. Elle se décompose facilement par l'action de la chaleur. Sa solution alcoolique est lévogyre, à 19° $[\alpha]_D = -19,6$.

Son *chlorhydrate* $C^{22}H^{31}AzO^2, HCl$ se prépare en dissolvant l'alcaloïde dans la quantité strictement nécessaire d'acide chlorhydrique. On peut le faire cristalliser en ajoutant de l'éther à sa solution alcoolique. Il cristallise anhydre en longs prismes transparents. Il est soluble dans l'eau et l'alcool mais se dissout peu dans le chloroforme sec. Il fond à 296° (corr.) en se décomposant. Sa solution aqueuse est dextrogyre. A 19° on trouve :

$$[\alpha]_D = +18,46.$$

Bromhydrate d'atisine $C^{22}H^{31}AzO^2, HBr$. — Se prépare de même et a des propriétés analogues. Il fond à 273° (corr.), en se décomposant. A 15° on trouve :

$$[\alpha]_D = +24,3,$$

L'*iodhydrate* ne peut pas être obtenu par l'action de l'acide iodhydrique sur la base; on l'obtient en précipitant un sel d'atisine par le réactif de Mayer et en traitant le précipité par l'hydrogène sulfuré. 1^{er},3 de sel se dissolvent dans 100 grammes d'eau à 90°. Il fond et se décompose à 279-280° (corr.).

Le *nitrate* $C^{22}H^{31}AzO^2, AzO^2H$ s'obtient par double décomposition entre l'iodhydrate d'atisine et le nitrate d'argent en solution aqueuse. Il cristallise en plaques hexagonales solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther et la ligroïne. Il fond à 252° (corr.). Sa solution aqueuse est dextrogyre. A 18° on trouve :

$$[\alpha]_D = +28,3.$$

Le *chloraurate* $C^{22}H^{31}AzO^2, HAuCl^4$ est une poudre amorphe soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et la ligroïne.

Le *chloroplatinate* $(C^{22}H^{31}AzO^2)_2H^2PtCl^6$ est une poudre cristalline jaune soluble dans l'eau chaude, et se décomposant à 229° (corr.).

En chauffant l'atisine avec un alcali ou un acide, pendant quelques heures, on obtient une nouvelle base répondant à la formule $C^{22}H^{31}AzO^2, H^2O$ dont le chloroplatinate fond à 236° (corr.).

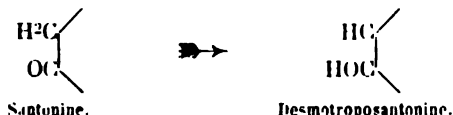
Le nitrate d'atisine a été expérimenté physiologiquement; il n'est pas toxique à faible dose et possède des propriétés voisines de celles de l'aconine.

A. VALEUR.

Sur l'action physiologique de quelques dérivés de la santonine; D. Lo MONACO (*Rendi conti dei Lincei*, 1896, t. 5, p. 366).

— L'auteur a injecté de la desmotroposantonine à des grenouilles. à la dose de 10 centigrammes, la desmotroposantonine amène un affaiblissement des mouvements volontaires, ce dernier disparaît au bout de 2 à 3 heures. Des doses plus fortes (20 centigr.) amènent la mort avec des symptômes de paralysie des membres moteurs, le cœur est l'organe qui est attaqué en dernier par cette substance.

La desmotroposantonine exerce sur les mammifères une action analogue à celle exercée sur les grenouilles, avec cette différence que chez les grenouilles l'état paralytique se prolonge pendant un temps assez long, tandis que chez les mammifères la mort arrive de suite par l'arrêt de la respiration. L'auteur a encore étudié l'effet de la santonine sur la fonction cardiaque : la desmotroposantonine amène un ralentissement de la fréquence des battements et une diminution de pression ; l'effet de la desmotroposantonine est donc bien différent de celui de la santonine. Ces deux substances ne diffèrent que par le groupement suivant :



L'isodesmotroposantonine a aussi été étudiée par l'auteur ; elle produit les mêmes symptômes que la santonine, c'est-à-dire n'a aucune action sur la fonction cardiaque. L'auteur a encore fait des essais avec l'hyposantonine et l'isohyposantonine, ainsi qu'avec la santoninamine.

La base de la santoninamine se transforme facilement en produits de décomposition, aussi l'auteur a-t-il employé le sulfate de cette base, sel qui est très stable. Le sulfate de santoninamine est, de tous les dérivés de la santonine, celui qui est le plus vénéneux.

G. F. JAUBERT.

Absorption des acides dilués par la soie; J. WALKER et J. R. APPLEYARD (*Chem. Soc.*, t. 69-70, p. 1331).—Jusqu'en 1890, il existait, pour expliquer la teinture des corps, deux théories : l'une chimique, l'autre mécanique. Cette même année, Witt pensa à assimiler l'état de la teinture dans la fibre à celui d'une substance dans une solution et dirigea les recherches dans une nouvelle voie. L'hypothèse que la fibre teinte était une solution solidifiée de la

teinture était intermédiaire entre les deux théories. On montra que, dans les bains de teinture préparés avec des corps colorants dont la couleur de la solution est différente de celle du corps à l'état solide, les fibres prennent la couleur de la solution et non celle de la substance solide; on connaît également des matières devenant fluorescentes quand on les passe dans un bain de teinture formée avec une couleur dont la solution seule est fluorescente.

On peut admettre que pendant la teinture, la couleur se partage entre la fibre et l'eau du bain de teinture. Mais on a aussi à faire intervenir, dans le partage d'un corps dissous entre deux solvants, l'état moléculaire de la substance dissoute dans chacun des solvants. Quand l'état moléculaire de la matière colorante est différent dans l'eau et dans la fibre, on peut appliquer la formule suivante :

$$\sqrt[n]{\frac{C_f}{C_w}} = \text{constante}$$

dans laquelle C_w est la concentration de la teinture restant dans le bain, C_f la concentration dans la fibre et n le rapport du poids moléculaire de la substance dans la fibre à son poids moléculaire dans l'eau.

C'est pour contribuer à éclairer ces questions que les auteurs ont entrepris le présent travail.

Acide picrique et soie. — La soie employée était préalablement traitée par l'acide chlorhydrique dilué, lavée, passée au savon et enfin lavée une dernière fois à fond. L'acide picrique était dosé volumétriquement avec une solution de potasse.

Un certain poids de soie était mis en contact avec un volume mesuré d'une solution d'acide picrique de concentration connue et soumis à une température constante. Après un certain laps de temps, on titrait de nouveau l'acide picrique qui avait été au contact de la soie en appliquant les corrections de volume nécessitées par les changements de température.

Les premières déterminations, faites à 100°, ont montré qu'en trois ou quatre heures, l'état d'équilibre était atteint; 1 gramme de soie fixait 66 milligrammes d'acide. On a vérifié la théorie de la « solution solide » soit en épuisant par la soie un bain d'acide picrique donné, soit en lavant complètement avec de l'eau pure une soie teinte à l'acide picrique, la première opération étant d'ailleurs beaucoup plus facile que la seconde.

Une autre série d'expériences, exécutées à 60°, ont indiqué que la soie avait terminé son absorption maximum d'acide en quarante

heures; suivant la concentration du bain de teinture, elle fixait les quantités suivantes d'acide picrique.

Acide picrique en milligrammes pour 1 centimètre cube de solution.	Acide picrique en milligrammes fixé par 1 gramme de soie.
0,064	13
0,12	17
0,59	27
0,98	37
1,98	44
2,93	54
5,00	61
7,00	75

En appelant S la concentration de la teinture dans la soie et w celle dans l'eau, les quantités ci-dessus répondent à la relation

$$\frac{S}{\sqrt[2,7]{w}} = 35,5 \quad \text{ou} \quad \log S = \log 35,5 + \frac{1}{2,7} \log w$$

ou, en différenciant

$$\frac{ds}{s} = \frac{1}{2,7} \frac{dw}{w},$$

c'est-à-dire que si la concentration de la solution aqueuse est de 1 0/0, celle dans la soie sera 1/2,7 0/0, en admettant que la théorie de la « solution solide » soit exacte.

Acide picrique et diphénylamine. — L'hypothèse de la théorie chimique a été vérifiée à l'aide de ces deux corps, la diphénylamine représentant la fibre et le picrate de diphénylamine formé tenant le rôle de fibre teinte à saturation. On a trouvé que l'équilibre de concentration du bain de teinture ainsi constitué est constant, quelle que soit la quantité de matière fixée.

Influence du solvant. — S'il y avait une analogie entre la teinture et la dissolution, la soie devrait prendre moins d'acide picrique à une solution alcoolique qu'à une solution aqueuse de même concentration, l'acide picrique étant beaucoup plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. C'est ce qu'on observe en effet.

La soie ne fixe pas l'acide picrique en solution dans le benzène; de toutes les hypothèses qu'on peut faire pour expliquer ce phénomène, la plus vraisemblable est que cette anomalie provient d'un état de décomposition électrolytique de l'acide, complète dans l'eau et dans l'alcool, faible ou nulle dans le benzène. Il en est de même pour l'éther et le tétrachlorure de carbone.

Acides dilués et soie. — Cette idée a encore été vérifiée par

l'étude des acides dilués sur la soie qui a été effectuée en chauffant 3 grammes de soie avec 100 centimètres cubes de la solution acide pendant quarante-deux heures à 60°; les recherches ont porté sur les acides suivants, les colonnes représentant les quantités d'acide absorbées dans les solutions de concentration N/16, N/32, N/64; la dernière colonne contenant la constante de dissociation des acides considérés.

ACIDES.	N/16.	N/32.	N/64.	K.
Valérique.....	5,6	6,0	4,9	0,0018
Acétique.....	1,7	2,5	2,1	0,0018
Benzoïque.....	15,0	15,8	17,0	0,0080
Succinique.....	0,0	1,2	2,4	0,0086
Sulfanilique.....	3,2	5,0	10,0	0,038
Citrique.....	1,3	2,7	5,3	0,080
Tartrique.....	2,0	2,9	6,0	0,097
Salicylique.....	21,1	23,6	26,5	0,102
Malonique.....	5,0	6,6	8,0	0,138
Oxalique.....	5,0	9,3	12,5	10,0
Sulfurique.....	3,8	5,3	11,2	"
Pierique.....	"	27,0	39,0	"
Chlorhydrique.....	4,4	6,7	14,8	"

Il n'y a pas de rapport entre les valeurs de l'absorption des acides par la soie et la constante de dissociation.

Pour les acides d'un même type, l'absorption croît avec la force de l'acide. Exemple :

Acides.	N/64.	K.
Oxalique.....	12,5	10,0
Malonique.....	8,0	0,158
Succinique.....	2,4	0,0066

L'introduction d'un groupe hydroxyle augmente la constante de dissociation et la faculté d'absorption. Exemples :

Acides.	N/64.	K.
Succinique.....	2,4	0,0066
Dihydroxysuccinique.....	6,0	0,097
Benzoïque.....	17,0	0,0060
o-Hydroxybenzoïque.....	26,5	0,102

Enfin on constate que l'absorption est beaucoup plus grande pour les acides aromatiques que pour ceux qui n'appartiennent pas à cette classe.

A. HÉBERT.

Sur la phénylcoumaline et la dicotoïne; G. CIAMICIAN et P. SILBER (*Gazz. chim. ital.*, t. 25, II, p. 330). — Les auteurs, dans un travail précédent, ont émis l'hypothèse que la dicotoïne de Jobst et Hesse, possédant la formule



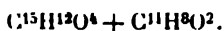
n'était autre chose qu'un mélange de cotoïne et de phénylcoumaline, tel que les auteurs l'ont trouvée dans la véritable racine de « coto ».

Hesse, dans un travail subséquent, a reconnu la justesse de cette hypothèse.

La phénylcoumaline peut former, avec les substances de nature phénolique, des produits d'addition qui semblent ne pouvoir exister qu'en substance, mais pas en solution. Les auteurs ont préparé quelques-uns de ces dérivés.

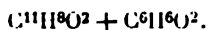
Phénylcoumaline-cotoïne (dicotoïne). — Pour préparer ce dérivé, on dissout dans de l'éther des quantités équimoléculaires de phénylcoumaline et de cotoïne, puis on laisse évaporer le solvant. On fait cristalliser le résidu en le dissolvant dans la ligroïne, d'où on l'obtient sous forme de petites paillettes jaunes, fusibles à 77°.

La composition de la dicotoïne est donc la suivante :



Les auteurs en ont pris le poids moléculaire par la méthode ébullioscopique, dans de l'éther. Le résultat trouvé est moitié trop faible, la substance est donc dissociée par l'éther.

Phénylcoumaline-pyrocatechine. — Ce dérivé a été préparé de la même manière que le précédent, par évaporation de la solution étherée de phénylcoumaline et de pyrocatechine. On obtient de gros cristaux fusibles à 64-66°; ils répondent à la composition suivante :



Cette substance est aussi dissociée en solution étherée.

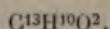
Une preuve évidente que la phénylcoumaline forme avec les phénols des produits d'addition définis et différents, est l'étude de leur forme cristalline. Tous ces dérivés possèdent une forme cristalline différente.

Phénylcoumaline-résorcine. — Cristaux couleur jaune paille, fusibles à 110°.

Phénylcoumaline-hydroquinone. — Beaux cristaux prismatiques fusibles à 108°.

Action de la potasse sur la phénylcoumaline. — Si l'on fond la phénylcoumaline avec de la potasse, jusqu'à ce que la masse prenne une couleur jaune, il se forme de l'acide benzoïque.

On obtient un résultat autre en opérant de la manière suivante : On chauffe dans un creuset d'argent 32 parties de potasse avec la même quantité d'eau et 8 parties de phénylcoumaline, jusqu'à ce que le liquide brun se convertisse en une masse solide grisâtre. On dissout alors dans l'eau et il reste un résidu insoluble, formé par une poudre blanche que l'on recueille sur un filtre. La solution filtrée est évaporée et le résidu est traité à nouveau avec de la potasse. On dissout dans de l'eau, puis on évapore et extrait par l'éther. On obtient ainsi une substance qui, après cristallisation de l'alcool, fond à 103°. L'acide qui n'a pas été extrait par l'éther est précipité par adjonction d'acide sulfurique, sous forme d'une poudre blanche fusible à 223-224°. Sa composition est la suivante :



Les auteurs ont encore préparé le sel de potasse de cet acide qui n'est pas autre chose que l'acide paradiphénylmonocarbo-nique.

Examen de l'extract brut de la vraie racine de « coto ». — Le produit brut examiné par les auteurs provenait de la maison Merck; ils n'ont pu en extraire que de la paracotoïne et de la phénylcoumaline.

Les auteurs n'ont pu en extraire l'oxyphénylcoumaline de Hesse.

G. F. JAUBERT.

Sur la diffusion de la glutamine dans le règne végétal; SCHULZE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1882).

Sur la chimie de la chlorophylle; A. TSCHIRCH (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1766). — L'auteur répond à MM. Schunck et Marchlewski qui ont critiqué un certain nombre de ses assertions, en particulier en ce qui concerne la pureté et l'individualité des acides phyllo-cyanique, phyllo-purpurique, etc. (voy. Tschirch, *Ber. der deutsch. bot. Gesellschaft*, 1896, p. 76, et Schunck et Marchlewski, *D. ch. G.*, t. 29, p. 1347).

P. FREUNDLER.

Analyse de l'aqua acétosa de Rome; G. FELICIANI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, I, p. 281).

Sur le dosage de la paraffine dans le naphte; K. V. KHARITSCHKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 647). — Pour doser

la paraffine dans le naphte, on emploie d'habitude le procédé d'Engler et Zalosetsky : le liquide étudié (naphte ou autre produit) est traité par 20 fois son volume d'un mélange à volumes égaux d'alcool amylique et d'alcool éthylique (à 70° Tralles) à 0° ; la paraffine qui se dépose est lavée sur filtre, d'abord avec le mélange des deux alcools, ensuite à l'alcool éthylique à 70°, en ayant soin que la température ne s'élève pas au-dessus de 4° ; après quoi on dessèche et on pèse. Si le liquide contient des matières résineuses, ce qui se manifeste par la couleur noire du dépôt, on les enlève en traitant par l'acide sulfurique et, après neutralisation, on extrait la paraffine par des dissolvants.

L'auteur s'est proposé de rechercher si cette méthode est applicable à tous les cas et si la proportion d'alcool amylique et d'alcool éthylique indiquée est toujours suffisante pour dissoudre les carbures liquides et séparer sous forme insoluble les carbures solides.

Il a pour cela déterminé la solubilité dans l'alcool éthylique (75° Tralles) et dans le mélange d'alcools éthylique et amylique des huiles de pétrole de différentes densités.

Il se servait d'un ballon de verre de 150 centimètres cubes de capacité, terminé à sa partie inférieure par un tube de 5 centimètres cubes divisé en dixièmes de centimètres cubes. Il versait dans le tube 3 à 4 centimètres cubes d'huile, ajoutait dans le ballon 50 centimètres cubes de dissolvant, puis agitait légèrement ; lorsque l'excès d'huile s'est déposé, on lit son volume ; la différence fait connaître la solubilité. Pour déterminer la solubilité à 0°, l'appareil est mis dans la glace. Pour les huiles peu visqueuses (huile lampante, kérosine), l'auteur opérait autrement : l'huile refroidie était versée d'une burette dans un tube plongé dans la glace et contenant 10 centimètres cubes de dissolvant ; on agitait légèrement ; la fin était indiquée par le trouble qu'une goutte versée de la burette produisait dans la liqueur saturée.

Il résulte de ces expériences que, pour les différents produits extraits d'un même naphte, la solubilité dans l'alcool éthylique et dans le mélange amylo-éthylique diminue à mesure que la densité augmente ou que la température d'ébullition s'élève ; cette solubilité varie peu avec la température.

La quantité de dissolvant indiquée par Engler et Zalosetsky est insuffisante pour les huiles lourdes ; la solubilité de l'huile pour machines (densité, 0,9124) est seulement 1,1 à 1,27 0,0 ; il faudrait non pas 20 volumes mais 60 volumes du mélange amylo-éthylique pour dissoudre cette huile ; l'huile de densité 0,8906

exigerait 33 volumes. Il faut évidemment tenir compte de ces faits dans l'analyse du naphthe brut, dans lequel prédominent les produits à point d'ébullition élevé.

L'inexactitude du procédé indiqué est la conséquence de la variation par degrés insensibles des propriétés des carbures du naphthe, aussi bien de la solubilité dans le mélange amylo-éthylque que des autres propriétés physiques. La paraffine est extrêmement peu soluble dans ce mélange ; les carbures liquides lourds le sont davantage, quoique fort peu encore ; mais il y a une substance qui, sous ce rapport, est même intermédiaire entre ces deux sortes de carbures ; l'auteur l'a trouvée dans un naphthe de Tcheleken, riche en paraffine. Ce naphthe, débarrassé de ses matières résineuses par l'acide sulfurique, puis traité par le mélange amylo-éthylque, a d'abord abandonné de la paraffine parfaitement pure et blanche ; après quelque temps, la température étant maintenue à 0°, il s'est déposé, au-dessus de la paraffine, une masse de couleur jaune-brun, formée de carbures semi-liquides, ayant la consistance du suif. L'auteur n'a pas encore complété l'étude de ce corps.

La séparation de la paraffine des carbures vaseliniques est très difficile ; on ne peut l'effectuer que par des traitements répétés au mélange d'alcools éthylque et amylique.

En pratique, pour doser la paraffine, on devra employer des quantités de dissolvant d'autant plus grandes que le naphthe est plus riche en huiles lourdes ; on n'obtiendra jamais des résultats rigoureux, mais on peut atténuer l'erreur en ajoutant au résultat la solubilité de la paraffine dans le volume de liqueur employé.

A. CORVISY.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur les rapports existant entre la réfringence et la densité ;
J. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2732). — Ce mémoire fait suite à la longue série des publications de M. Traube sur le volume moléculaire et sur ses rapports avec les propriétés physiques des corps.

M. Traube a donné le nom de *volume du noyau atomique* à l'espace occupé par la masse d'un atome. Le *volume des vibrations atomiques* est l'espace dans lequel s'effectuent les oscillations des atomes autour de leurs positions moyennes.

Le *volume du noyau moléculaire* est la somme des volumes des noyaux atomiques, et le *volume des vibrations moléculaires* est l'espace total dans lequel oscillent ces molécules. Cette dernière quantité est égale au quotient du poids moléculaire par la densité ou à la somme des volumes de vibration atomique et du covolume (*D. ch. G.*, t. 28, p. 3293) :

$$V_m = \frac{m}{d} = \Sigma nC + Cov.$$

La théorie électromagnétique de la lumière et celle des diélectriques ont conduit à la formule :

$$v = \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2},$$

dans laquelle v représente la fraction de l'espace occupé par la masse de 1 molécule d'une certaine substance, et μ l'indice de réfraction de cette substance pour des radiations à grande longueur d'onde.

En combinant ces deux équations, on arrive à une relation entre la densité et l'indice de réfraction qui se vérifie assez bien dans le cas des carbures, des acides gras et des éthers sels.

Le quotient $\frac{\Sigma nC}{\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} \cdot \frac{m}{d}}$ est sensiblement constant et égal à 3.5.

C'est la constante de Cauchy.

M. Traube tire de ces relations un certain nombre d'autres conclusions relatives à la vérification des lois de Brühl.

P. FREUNDLER.

Recherches sur l'éthérification; Henri GOLDSCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2208). — L'auteur a énoncé l'idée que l'augmentation de la vitesse d'éthérification, que l'on remarque en ajoutant un acide minéral au mélange d'alcool et d'acide organique à éthérifier, provient de la présence d'ions d'hydrogène.

Pour mettre en évidence cette hypothèse, l'auteur a étudié le cas où l'on ajoute des électrolytes à ions identiques; c'est ainsi que dans l'éthérification de l'acide phénylacétique en solution d'alcool éthylique et en présence d'acide picrique, l'addition de picrate de p.-toluidine ralentit l'éthérification.

Voici les résultats obtenus avec ou sans addition de picrate de p.-toluidine, quand on éthérifie en solution d'alcool éthylique à 35°, l'acide phénylacétique; K est la constante indiquant la vitesse d'éthérification :

					K.
0,01	acide picrique.....				0,0187
0,01	—	+ 0,01	picrate de p.-toluidine...		0,0086
0,01	—	+ 0,02	—	—	0,0072

Ces chiffres prouvent évidemment que la vitesse d'éthérification est fortement diminuée quand on ajoute un sel dérivant de l'acide catalyseur et que l'action catalytique de l'acide lors de l'éthérification, provient donc de la présence des ions d'hydrogène.

Éthérification directe (cas d'autocatalyse). — L'auteur a constaté qu'une solution d'acide trichloracétique dans l'alcool se transforme, à la température ordinaire, en éther éthylique de l'acide trichloracétique. L'auteur a étudié la marche de la réaction en dosant par différence avec l'eau de baryte, la quantité d'éther formée. Les constantes d'éthérification ne sont pas régulières et normales, elles varient dans toutes les expériences, suivant la concentration, et ce qui montre que l'on a affaire à une réaction bimoléculaire difficile à expliquer dans ce cas. On trouve une explication en admettant le cas d'*autocatalyse*, c'est-à-dire que l'action de l'acide sur l'alcool s'accomplit sous l'action des ions d'hydrogène provenant de la petite quantité d'acide dissocié.

C'est un cas analogue à la transformation en lactones (solides) des oxacides dissous dans l'eau, cas étudiés par Henry. En admettant l'action de l'autocatalyse, on comprend très bien pourquoi, dans les solutions concentrées d'acide chlorhydrique dans l'alcool éthylique, la formation de chlorure d'éthyle se fait rapidement, alors que les solutions étendues conservent très longtemps leur titre.

G. F. JAUBERT

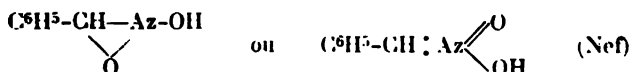
Théorie de l'éthérification ; Rud. WEGSCHEIDER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2301). — Réclamation de priorité se rapportant à la note d'Angeli sur le même sujet.

G. F. JAUBERT

Isomérisie des corps nitrés ; A. HANTZSCH et SCHULTZE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2254). — Les auteurs ont démontré récemment (*D. ch. G.*, t. 29, p. 699) que le phénylnitrométhane existe sous deux formes isomères dont les propriétés s'expliquent par la stéréoisomérisie :

1° Le véritable phénylnitrométhane $C^6H^5CH^2.AzO^2$ est liquide et stable à l'état libre, ne donne pas de réaction avec le chlorure ferrique, ne donne pas de sels, mais est transformé par les alcalis.

2° L'isophénylnitrométhane $C^6H^5.(CHAzO)OH$, qui possède très probablement la formule



donne, avec Fe^2Cl^6 , une coloration brune, il est instable et se transforme facilement dans le composé stable.

L'isophénylnitrométhane *fraichement* préparé, est fusible à 84° , mais il se transforme facilement et le point de fusion s'abaisse.

Le sel le plus caractéristique de l'isophénylnitrométhane est le sel de cuivre coloré en rouge brun et cristallisant facilement.

Par réduction de l'isophénylnitrométhane on obtient la benzaldoxime :



Cette opération s'effectue en faisant digérer la solution alcaline du corps isonitré avec de l'amalgame de sodium ou de la poudre de zinc. La réaction marche mal, on acidifie, extrait par l'éther et

précipite par HCl . On isole la benzaldoxime syn $\begin{array}{c} C^6H^5-CH \\ || \\ Az-OH \end{array}$, fusible à 130° .

Tous les corps isonitrés montrent la réaction suivante : par dissolution dans l'éther et saturation avec HCl sec, on obtient une belle couleur bleue qui augmente d'intensité en chauffant.

Comme le phénylnitrométhane est liquide, les auteurs ont cherché à en préparer un dérivé solide, cela facilitant les comparaisons

entre la série nitrée et isonitrée. Le parabromphénylnitrométhane remplit ces conditions : le bromure de benzyle p.-bromé $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Br}$ est transformé par l'iodure de potassium en $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{I}$, et ce dernier, sous l'action du nitrite d'argent, donne le p.-bromphénylnitrométhane $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{AzO}_2$.

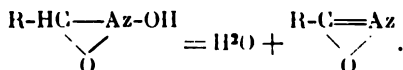
Le rendement est satisfaisant, tandis que l'iodure de benzyle ne donne que 30 0/0 de phénylnitrométhane, le dérivé parabromé donne 65 à 70 0/0 de p.-bromisophénylnitrométhane. On isole ce dérivé en ajoutant de l'éthylate de sodium qui le transforme en sel de soude.

Bromphénylnitrométhane $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{AzO}_2$. — On l'obtient le mieux par isonérisation spontanée du dérivé isonitré. Il fond à 60° , forme de gros cristaux que l'on peut faire cristalliser dans tous les solvants organiques. Il est très peu soluble dans l'eau.

Iso-bromphénylnitrométhane $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{HC}-\text{Az}-\text{OH}$ . — On l'ob-

tient à l'état libre en précipitant par HCl la solution aqueuse de son sel de soude obtenue plus haut. On le fait cristalliser dans le benzène et on l'obtient sous forme d'aiguilles fusibles à $89-90^\circ$. Il donne une réaction colorée avec le chlorure ferrique et se dissout dans l'eau sept fois plus facilement que le dérivé nitré normal.

Réaction avec l'isocyanate de phényle. — Les dérivés nitrés normaux ne sont pas attaqués par l'isocyanate, tandis que les corps isonitrés réagissent déjà à 0° avec ce réactif en donnant lieu à la formation de diphénylurée. Les eaux-mères contiennent des résines que les auteurs examinent, pensant qu'elles représentent des isomères de l'éther isocyanique



A. — Transformation des corps isonitrés



1° *A l'état sec.* — Si l'on conserve pendant une demi-journée, sous l'exsiccateur, le dérivé isonitré fusible à $89-90^\circ$, on voit qu'il se transforme totalement en dérivé nitré normal fusible à 60° .

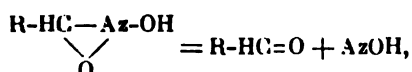
2° *En solution.* — Dépend du solvant et de la concentration. La nature du solvant est la chose importante. En solution aqueuse, il

faut quatre heures pour la transformation complète. Dans le chloroforme, la réaction s'accomplit plus lentement.

On peut admettre l'échelle suivante :

Eau. Alcool. Éther. Benzène. Chloroforme.

Dans certains cas, il se forme des résines, des produits accessoires, etc. Ils proviennent du fait que quelques hydrocarbures mixtes gras aromatiques nitrés, en présence d'un acide, se scindent suivant l'équation :



le groupe AzOH donnant de l'acide azoteux.

B. Transformation en dérivés iso des corps nitrés normaux. — Cette transformation a lieu avec une rapidité extraordinaire en présence de soude caustique. Les corps nitrés normaux qui ne donnent pas de réaction avec Fe^2Cl^6 la donnent immédiatement si l'on ajoute une goutte d'alcali, même à 0°.

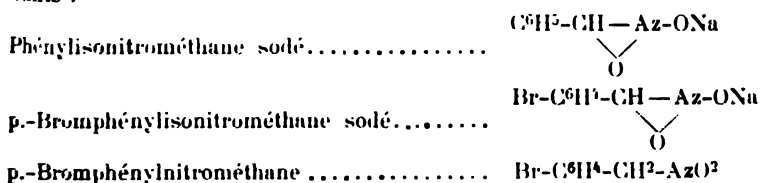
Comme on pourrait admettre aussi que les deux corps nitrés isomères soient des acides de basicités diverses, l'auteur a fait mesurer leurs conductibilités électriques relatives.

Ces mesures sont difficiles à cause de la facilité d'isomérisation des corps expérimentés. Fait inattendu : la conductibilité de



au moment où on fait le mélange, est de $\mu = 244,5$ quelques instants après elle tombe à $\mu = 183,3$, puis reste constante sans aller jamais jusqu'au coefficient de conductibilité des solutions pures de sel marin $\mu = 112,5$

La détermination de la conductibilité électrique des corps suivants :



montre que les corps isonitrosés sont des acides énergiques.

Les auteurs, se basant sur ces expériences, et d'accord avec Nef et Claisen, s'opposent à ce que l'on attribue aux groupes acides

voisins Br , AzO^2 , CO , COOC^2H^5 , la propriété de rendre acide le groupe méthylène CH^2 , car les nitrométhanés normaux comme $\text{Br}-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}^2-\text{AzO}^2$ sont à peine acides et donnent des sels non pas de la formule suivante :

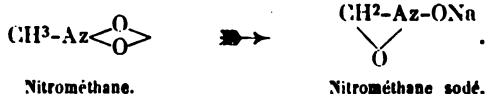


mais bien de la constitution :

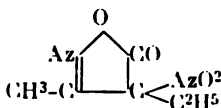


Ceci revient à dire que le phénylnitrométhane et les autres corps nitrés primaires, se transforment au contact des alcalis en acides hydroxylés qui sont les corps isonitrés, et fonctionnent indirectement comme acides.

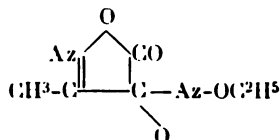
Ceci revient à dire que la constitution des corps gras nitrés est différente de leurs sels :



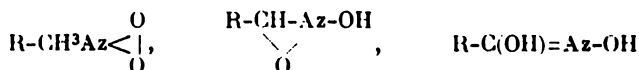
Il est donc probable que ces corps donneront deux éthers, ou tout au moins un éther à radical relié à l'oxygène. Ainsi, il est très probable qu'en traitant par l'iodeure d'éthyle le sel d'argent de la nitrométhylloxazolone on n'obtient pas l'éther suivant :



mais plutôt la forme suivante :



Les auteurs montrent encore les liaisons qui rattachent les corps nitrés, isonitrés et hydroxamiques :



puis donnent les résultats de déterminations de poids moléculaires.

G. F. JAUBERT.

Sur les coefficients d'affinité de quelques acides organiques ;
B. CHICHKOVSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 664). —
 Sur la proposition de Reformatsky, l'auteur a déterminé les « coefficients d'affinité » de divers oxyacides secondaires et tertiaires. Il a employé la méthode d'Ostwald (*Zeit. phys. Ch.*, t. 2) ; la conductibilité électrique des solutions d'acides était mesurée à 25°, et les coefficients d'affinité étaient calculés par la formule

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = k, \quad \text{ou} \quad m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty},$$

μ_v est la conductibilité sous le volume v , μ_∞ est la valeur limite de cette conductibilité ; v est le volume du dissolvant, exprimé en litres, contenant 1 molécule-gramme du corps dissous, $K = 100 k$.

Je renverrai au mémoire original pour les valeurs numériques obtenues par l'auteur dans ses nombreuses expériences et je me bornerai à indiquer pour chaque corps étudié la valeur de μ_∞ et la valeur moyenne trouvée pour la constante K .

I. — Oxyacides secondaires a.

1° Acide triméthyléthylénolactique (Éfrussi)



$$M = 132; \quad \mu_\infty = 351; \quad K \geq 0,0022.$$

— La valeur de K diminue à mesure que la solution est plus étendue ; ce fait peut être attribué à quelque impureté de l'acide ; la véritable valeur de K doit être au moins 0,00219. Pour l'acide éthylénolactique $K' = 0,00311$:

$$\frac{K}{K'} \geq 0,7.$$

La substitution de 3CH_3 à 3H dans l'acide lactique diminue la constante.

2° Acide diméthyléthylénolactique (Chichkovsky)



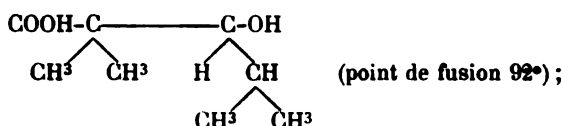
$$M = 146; \quad \mu_\infty = 350; \quad K = 0,00150.$$

— Le rapport à la constante de l'acide lactique K' est

$$\frac{K}{K'} = 0,5$$

Le remplacement d'un groupe CH^3 par C^6H^5 abaisse encore la valeur de K.

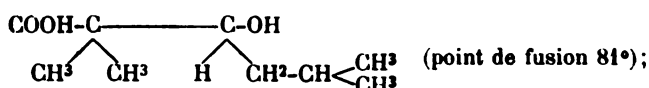
3° *Acide diméthylisopropylactique* (Reformatsky)



$$M = 160; \quad \mu_\infty = 350; \quad K = 0,00220; \quad \frac{K}{K'} = 0,7.$$

un peu moindre que pour l'acide n° 1.

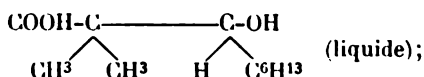
4° *Acide diméthylisobutyléthylénolactique* (Coucoulesco)



$$M = 174; \quad \mu_\infty = 349; \quad K = 0,00147; \quad \frac{K}{K'} = 0,5 \text{ environ.}$$

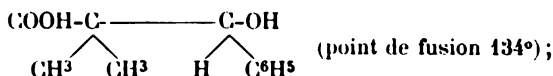
L'isobutyle produit la même diminution de K que l'éthyle, autrement dit, le remplacement de 2H d'un groupe méthyle par 2 CH^3 ne produit qu'une diminution insignifiante.

5° *Acide diméthylhexyléthylénolactique*



$$M = 202; \quad \mu_\infty = 350; \quad K = 0,0019; \quad \frac{K}{K'} = 0,6.$$

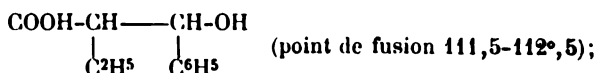
6° *Acide diméthylphényléthylénolactique* (Daïne)



$$M = 194; \quad \mu_\infty = 348; \quad K = 0,00453; \quad \frac{K}{K'} = 1,45.$$

— L'introduction du groupe C^6H^5 augmente la valeur de la constante.

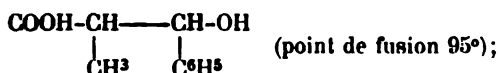
7° *Acide éthylphényléthylénolactique* (Andres)



$$M = 194; \quad \mu_\infty = 348; \quad K = 0,00308; \quad \frac{K}{K'} = 1.$$

— Toutes choses égales d'ailleurs, le groupe C^2H^5 abaisse la constante beaucoup plus que $2CH^3$.

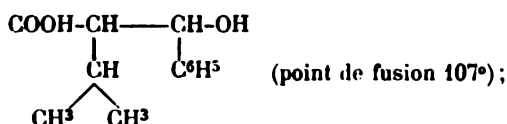
8° *Acide méthylphényléthylénolactique* (Daïne, recherches inédites)



$$M = 180; \quad \mu_\infty = 349; \quad K = 0,00347; \quad \frac{K}{K'} = 1,12.$$

— Un CH^3 abaisse la constante moins qu'un C^2H^5 et plus que deux CH^3 .

9° *Acide isopropylphényllactique* (Daïne, recherches inédites)



$$M = 208; \quad \mu_\infty = 349; \quad K = 0,00570; \quad \frac{K}{K'} = 1,8.$$

— Le remplacement de $2H$ par $2CH^3$ dans le groupe méthyle en position α par rapport au carboxyle augmente considérablement la valeur de la constante.

Par les n° 2 et 4, 1 et 3, on voit que la même substitution dans le groupe méthyle en position α par rapport à l'oxyhydre, diminue très peu la valeur de la constante.

II. — Oxyacides secondaires β .

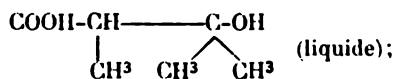
10° *Acide diéthyléthylénolactique* (Reformatsky)



$$M = 146; \quad \mu_\infty = 350; \quad K = 0,00303; \quad \frac{K}{K'} = 1.$$

— La substitution de $2C^2H^5$ à $2H$ en position α par rapport à l'oxyhydre, n'a pas d'influence sur la valeur de la constante.

11° *Acide triméthyléthylénolactique* (Guiliaro)

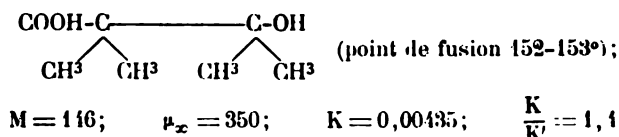


$$M = 132; \quad \mu_\infty = 351; \quad K \geq 0,0036.$$

— K diminue quand la dilution augmente, probablement à cause

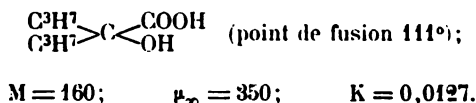
de la présence d'impuretés $\frac{K}{K'} = 1,2$. A l'inverse de l'acide n° 1, la valeur de K est augmentée par la triple substitution ; mais ici l'atome de H non remplacé est en position α par rapport au carboxyle et dans l'acide n° 1, il est en position α par rapport à l'hydroxyle.

12° *Acide tétraméthyléthylolactique* (Reformatsky et Pleskonosoff)



III. — Oxyacides α .

13° *Acide diisopropylglycolique* (Markowikof, Barilovitsch)

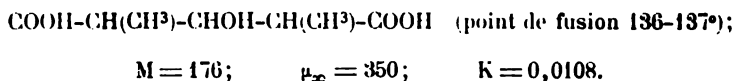


— Le rapport de K à la constante de l'acide glycolique ($K' = 0,0152$) est :

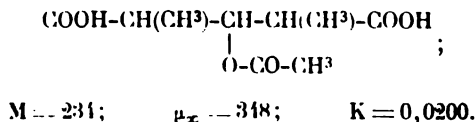
$$\frac{K}{K'} = 0,8.$$

IV. — Oxyacides *hibasiques*.

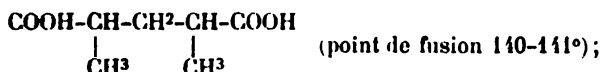
14° *Acide $\alpha\alpha$ -diméthyl- β -oxyglutarique* (Reformatsky)



15° *Acide $\alpha\alpha$ -diméthyl- β -oxycétylglutarique* (Reformatsky)



— La substitution de l'acétyle à l'hydrogène de l'oxyhydrile rend la constante presque deux fois plus grande.

V. — *Acides bibasiques.*16° *Acide αα-diméthylglutarique* (Reformatsky)

$$M = 160; \quad \mu_\infty = 351; \quad K = 0,0058.$$

17° *Acide αα-diméthylglutarique* (forme maléinoïde du précédent; point de fusion 127-128°)

$$\mu_\infty = 351; \quad K = 0,0052.$$

VI. — *Acides non saturés.*18° *Acide triméthylacrylique*

$$M = 114; \quad \mu_\infty = 353; \quad K = 0,0039.$$

19° *Acide diméthylglutaconique* (Reformatsky, recherches inédites)

$$M = 158; \quad \mu_\infty = 353; \quad K = 0,0129.$$

Par sa structure et le nombre des atomes de carbone, cet acide ressemble à l'acide diméthylglutarique (n° 16 et 17); le remplacement d'une liaison simple par une liaison double rend la constante K plus de deux fois plus grande.

Selon Ostwald, la constante K augmente par l'introduction dans la molécule de groupes électronégatifs et diminue par l'introduction de groupes électropositifs; l'effet plus ou moins grand de ces groupes dépend de leur distance au carboxyle. Cependant, cette règle n'est applicable que lorsque le caractère électrochimique des groupes est fortement marqué, comme dans les halogènes, les radicaux acides ou basiques, etc., s'il est peu prononcé, comme dans les radicaux des carbures saturés, la variation de la constante ne paraît soumise à aucune loi, les mêmes radicaux produisant, selon les cas, tantôt une augmentation, tantôt une diminution de cette constante; d'autres causes, encore inconnues, agissent sans doute sur la valeur de K et masquent l'effet dû à l'introduction des groupes dont le caractère électrochimique est peu marqué.

Le remplacement d'une liaison simple par une liaison multiple, surtout par une liaison triple, augmente considérablement la valeur de K :

Acide butyrique $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{COOH} \dots\dots$ $K = 0,0149$

Acide crotonique et isocrotonique :

$\text{CH}^3.\text{CH}=\text{CH}.\text{COOH} \dots\dots\dots$ $K = 0,00204$ et $0,00360$

Acide tétrolique $\text{CH}^3.\text{C}\equiv\text{C}.\text{COOH} \dots\dots\dots$ $K = 0,246$

En conséquence, l'auteur considère comme électronégatifs les radicaux des carbures non saturés.

L'auteur développe des considérations qui le conduisent à une nouvelle théorie des liaisons multiples ; après discussion, il admet les propositions suivantes : 1° le carbone est *électronégatif* ; 2° plus les groupes ou éléments électronégatifs sont rapprochés dans la molécule d'un acide, plus la constante K est considérable, toutes choses égales d'ailleurs ; 3° la constante augmente quand une liaison simple est remplacée par une liaison multiple.

Il résulte de là que deux atomes de carbone voisins seront d'autant plus rapprochés qu'ils seront unis par une liaison d'ordre plus élevé : la liaison triple correspond à une plus faible distance que la liaison double et celle-ci que la liaison simple. La stabilité moindre des liaisons multiples, que la théorie stéréochimique explique d'une façon peu satisfaisante, est une conséquence de la nouvelle hypothèse : en effet, deux atomes de carbone, possédant des charges électriques de même nom, sont soumis à une répulsion réciproque, obéissant à la loi de Coulomb, et, s'il se présente une circonstance favorable, telle que l'action d'un oxydant, ils se sépareront d'autant plus facilement que leur répulsion est plus grande, c'est-à-dire qu'ils sont plus rapprochés.

Pour les acides butyrique, crotonique et tétrolique, les valeurs de K sont à peu près proportionnelles à 1, 2 et 160 ; l'augmentation de K est énorme lorsque l'on passe de la liaison double à la liaison triple, ce qui correspond à un rapprochement considérable des atomes de carbone et, par suite, à une grande diminution de la stabilité ; ainsi s'explique la propriété explosive de beaucoup de composés contenant une liaison triple.

L'auteur explique au moyen des relations électrochimiques l'action des déshydratants sur les oxyacides β . A. CORVISY.

Sur l'oxydation lente de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone (I) ; V. MEYER et M. von RECKLINGSHAUSEN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2549-2560 ; 9.11.96). — *Recherches préliminaires, expériences sur les gaz en repos.* — On sait qu'un courant d'hydrogène

dirigé à travers une solution de permanganate de potassium réduit celle-ci avec formation de flocons bruns d'hydrate manganique. Les auteurs désireux d'étudier à fond cette réaction ont d'abord opéré en disposant quelques centimètres cubes d'hydrogène pur dans un tube à essai renversé sur une solution de permanganate de potassium à 5 0/0; au bout de trois jours, à la température ordinaire pendant l'été, l'absorption était complète. De même, au bout de quinze jours on a réussi à faire absorber par une semblable solution 1,5 à 2 litres d'hydrogène renfermé dans un flacon renversé.

L'oxyde de carbone donne lieu au même phénomène que l'hydrogène.

Expériences faites avec l'aide de l'agitation. — L'absorption est naturellement bien accélérée, si l'on opère dans des tubes attachés à un agitateur mécanique. Elle est complète au bout d'un jour pour 60 centimètres cubes de gaz. L'absorption se fait sans laisser de résidu, si la solution de permanganate est neutre ou alcaline, mais il en est autrement, si celle-ci est acidulée. On a opéré de la sorte avec des solutions de permanganate à 5 0/0 additionnées de 2,5 0/0 de leur volume d'acide sulfurique concentré. L'absorption de l'hydrogène se fait comme précédemment avec dépôt de flocons bruns, mais il reste alors une notable proportion de gaz non absorbé formé principalement d'oxygène. Par exemple, après 15 heures d'agitation, 40 centimètres cubes d'hydrogène au contact de 20 centimètres cubes de solution ont fourni 20 centimètres cubes environ d'oxygène et 3 centimètres cubes d'hydrogène.

Or on sait que le permanganate en solution acidulée étendue dégage de lui-même de l'oxygène. On a répété les expériences précédentes en remplaçant l'hydrogène par de l'air ou de l'anhydride carbonique : dans ces conditions, le dégagement d'oxygène a été, toutes choses égales d'ailleurs, environ six fois moindre. La présence de l'hydrogène libre présente donc ce résultat singulier d'activer énormément la formation d'oxygène libre.

Limite de la réaction. — Le dégagement n'est pas illimité, lorsque les substances réagissantes sont soumises à une agitation prolongée; que l'atmosphère soit formée d'hydrogène ou bien d'un gaz inerte, la quantité d'oxygène tend vers une limite fixe, six fois plus forte environ dans le premier cas que dans le second. Cela semble indiquer qu'on est en présence d'une réaction réversible et cependant l'oxygène libre n'est absorbé ni par une solution de sulfate manganoux, ni par l'oxyde brun de manganèse en suspension dans l'eau.

Ce qu'on vient de dire ne s'applique qu'aux réactions faites avec

l'aide de l'agitation. Une solution acidulée de permanganate abandonnée longtemps au repos dégage de l'oxygène jusqu'à épuisement; si la décomposition s'effectue en tube scellé, la pression s'élève très fortement et le tube finit par éclater.

Influence de la température. — L'élévation de température favorise, comme il est naturel, le dégagement d'oxygène : à 50°, toutes choses égales d'ailleurs, le volume de ce gaz mis en liberté est sept ou huit fois plus fort que celui qui se dégagerait à 25°.

Essai d'explication. — On pourrait penser que le dégagement d'oxygène en présence d'hydrogène est dû à la formation transitoire d'eau oxygénée. Les auteurs écartent cette hypothèse, parce que le même dégagement d'oxygène s'observe lorsqu'on remplace l'hydrogène par l'oxyde de carbone. Il est seulement plus faible d'un quart ou de moitié.

Il est bien entendu que cet accroissement du dégagement d'oxygène par la présence d'hydrogène ou d'oxyde de carbone ne s'observe que dans les expériences accompagnées d'agitation.

D'une expérience à l'autre, on observe du reste des différences quantitatives notables, auxquelles on ne peut assigner de cause bien nette.

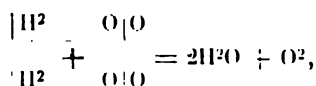
L'action exercée par l'hydrogène n'est pas une action catalytique, car non seulement elle accroît la vitesse mais elle recule la limite de la réaction.

Ce n'est pas le vide partiel produit par l'absorption de l'hydrogène qui facilite le dégagement de l'oxygène ; l'expérience montre que le vide fait sur une solution acidulée de permanganate ne facilite nullement la décomposition.

La présence d'une atmosphère d'oxygène le retarde au contraire, ou même l'arrête, puisque, ainsi qu'il a été exposé, la réaction est limitée.

Les auteurs se proposent ultérieurement de faire des expériences analogues sur l'absorption, par les solutions de permanganate, d'autres corps réducteurs, comme les carbures d'hydrogène.

Ils pensent que la formule suivante rend bien compte des phénomènes dans le cas de l'hydrogène :



le volume d'oxygène dégagé est en effet la moitié à peu près, dans les expériences, de celui de l'hydrogène d'où l'on est parti. Cepen-

dant on n'explique pas ainsi pourquoi l'oxyde de carbone qui devrait réagir de même, fournit un moindre dégagement d'oxygène.

L. BOURGEOIS.

Sur l'oxydation lente de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone (II); H. HIRTZ et V. MEYER. (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2828; 13.12.96). — M. V. Meyer ayant reçu de nombreuses communications relatives aux faits signalés dans le mémoire précédent, répond à quelques-unes d'entre elles.

I. *Non-formation d'ozone.* — L'oxygène dégagé d'une solution acidulée de permanganate agitée au contact d'hydrogène, ne renferme pas trace d'ozone.

II. *Sur l'action mutuelle supposée entre le permanganate et l'oxyde brun de manganèse.* — MM. Morse, Hopkins et Walker ont récemment observé (*Am. chem. Journ.* t. 18, p. 401) que, dans certaines circonstances, une solution de permanganate de potassium peut être décomposée par l'oxyde brun de manganèse. Or, dans les circonstances qui nous occupent, cette explication ne peut être invoquée : les auteurs se sont assurés, par des expériences directes de contrôle, que l'hydrate manganique précipité n'exerce absolument aucune influence sur le dégagement d'oxygène.

III. *La décomposition spontanée d'une solution acidulée de permanganate de potassium est-elle une réaction réversible?* — Cette question a été traitée dès le premier mémoire. Quelques-uns ont pensé que la cause qui limite le dégagement d'oxygène serait la formation d'une certaine quantité d'un produit gazeux ou volatil doué de propriétés réductrices et du reste non déterminé. Cette explication doit être rejetée, en raison de l'expérience suivante : on a agité dans un tube scellé pendant vingt-quatre heures, une solution acidulée de permanganate avec deux fois son volume d'hydrogène. On a alors ouvert le tube et déplacé par de l'oxygène pur les gaz qui s'étaient formés; puis on a refermé le tube ainsi chargé d'oxygène et agité encore pendant vingt-quatre heures. Ayant de nouveau ouvert le tube, on a constaté qu'aucun changement chimique ne s'est produit au cours de la seconde phase de l'expérience.

L. BOURGEOIS.

Méthode générale de préparation électrochimique des hydrates métalliques; R. LORENZ (*Zeit. morg. Ch.*, t. 13, p. 436). — La méthode usuelle de préparation des hydrates métalliques, par précipitation de leurs sels au moyen des alcalis, présente le double inconvénient de fournir des produits difficiles à purifier,

l'alcali qu'ils retiennent exigeant de nombreux lavages pour être complètement éliminé et d'être malaisément applicable à la préparation d'un bon nombre d'hydrates, qui sont solubles dans un excès d'alcali. L'auteur a cherché à lui substituer une méthode électrolytique qui fût exempte de ces défauts.

L'électrolyse des solutions salines a été employée jusqu'à présent pour préparer quelques hydrates. La magnésie, par exemple, peut s'obtenir par électrolyse d'un sel de magnésium entre deux électrodes de platine. Mais si l'appareil n'est pas muni d'un diaphragme, les produits mis en liberté à l'anode viennent réagir par diffusion sur l'hydrate formé d'abord et l'altèrent par des réactions secondaires; de plus, cet hydrate, en se déposant sur la cathode, y forme une croûte isolante qui s'oppose au passage du courant. Enfin, cette méthode est d'un emploi très restreint, puisqu'elle ne peut s'appliquer qu'aux hydrates plus stables que l'eau, c'est-à-dire à peu près uniquement aux terres alcalines. Appliquée à des sels de cuivre ou de nickel, par exemple, elle fournirait évidemment le métal et non point l'hydrate.

On évite tous ces inconvénients en prenant, comme bain électrolytique, une solution d'un sel alcalin (chlorure, sulfate, azotate de potassium ou de sodium), et en employant une cathode en platine et une anode du métal dont on veut préparer l'hydrate. L'agitation du bain électrolysé, ou plus simplement la diffusion, provoque le dépôt de cet hydrate.

Cette nouvelle méthode est applicable à la préparation de tous les hydrates insolubles dans l'eau, qu'ils soient ou non solubles dans un excès d'alcali, qu'ils soient ou non plus stables que l'eau. La précipitation de l'hydrate s'y produit en liqueur neutre, ce qui supprime les difficultés du lavage, les sels alcalins étant beaucoup plus faciles à éliminer que les alcalis; et au sein même de la liqueur, ce qui évite les dépôts sur les électrodes et l'affaiblissement du courant. Enfin, l'hydrate obtenu est parfaitement pur, si l'on emploie une anode en métal pur.

Parmi les hydrates que l'auteur a préparés par cette méthode, nous citerons seulement les suivants, comme particulièrement propres à montrer le parti qu'on en peut tirer: hydrates de magnésium, de zinc, de cadmium, obtenus dans un bain d'un sel alcalin quelconque; hydrate mercurieux, obtenu dans un bain d'azotate de potassium (l'hydrate mercurique n'a pu être obtenu); acide orthostannique, obtenu dans un bain d'un sel alcalin quelconque (l'hydrate stanneux et l'acide métastannique n'ont pu être obtenus); hydrate cuivreux, hydrate ferreux, obtenus dans un bain de chlo-

rure de potassium; hydrate cuivrique, hydrate ferrique, obtenus dans un bain d'azotate de potassium. Ces derniers exemples montrent bien l'influence de la nature du bain électrolytique sur la nature de l'hydrate obtenu.

M. VÈZES.

Méthode générale de préparation électrochimique des sulfures métalliques; R. LORENZ (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 12, p. 442). — Une méthode analogue à celle indiquée plus haut pour les hydrates métalliques, permet de préparer, par voie électrochimique, tous les sulfures métalliques insolubles dans l'eau, qu'ils soient ou non solubles en liqueur acide ou basique, sans avoir à employer d'hydrogène sulfuré ni de sulfures alcalins.

Elle consiste à électrolyser une solution d'un sel alcalin en prenant comme cathode une plaque de sulfure de cuivre et comme anode un morceau du métal dont on veut préparer le sulfure. Ont été obtenus de la sorte les sulfures de cuivre, d'argent, de cadmium, d'étain (sulfure stanneux), de plomb, de fer (sulfure ferreux), de nickel. L'emploi de cette méthode permettrait, on le voit, d'éviter souvent dans les laboratoires l'usage si pénible de l'hydrogène sulfuré.

M. VÈZES.

Préparation électrochimique du permanganate de potassium; R. LORENZ (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 12, p. 393.) — La préparation du permanganate de potassium par oxydation électrolytique n'a pu être effectuée jusqu'à présent qu'en partant d'une solution de manganate (1), obtenue elle-même par voie chimique à partir du bioxyde naturel. Des essais faits par l'auteur en vue d'obtenir directement le permanganate, par l'électrolyse d'une lessive alcaline tenant en suspension du bioxyde de manganèse, ne lui ont point donné de résultat.

En revanche, l'emploi du manganèse métallique ou de certains alliages manganésifères permet d'obtenir aisément le permanganate en une seule opération. Il suffit de soumettre à l'électrolyse une lessive alcaline, en employant comme anode le manganèse ou l'alliage, la cathode étant constituée par une plaque poreuse d'oxyde de cuivre. Une tension de 1,5 volt suffit pour que la réaction se manifeste par l'apparition, dans la liqueur, de la couleur rouge du permanganate.

Le ferromanganèse remplace très avantageusement le manganèse métallique pour cette opération. On pourrait craindre cepen-

(1) Voir E. SCHERING, brevet allemand n° 26782 (Cl. 12) du 7 mars 1884.

dant que son emploi comme anode ne donnât lieu à la formation de ferrate de potassium, signalée par Poggendorff (*Pogg. Ann.*, t. 54 p. 373) comme possible dans l'électrolyse d'une solution alcaline avec une anode en fer; il n'en est rien. Le fer reste tout entier au fond du vase, à l'état d'hydrate de peroxyde, et la solution filtrée de permanganate ne contient pas trace de ce métal. M. VÈZES.

Préparation électrochimique du bichromate de potassium; R. LORENZ (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 12, p. 396). — Comme pour la préparation du permanganate de potassium indiquée plus haut, l'auteur a cherché à substituer une méthode électrolytique directe à la méthode de Häussermann (*Zeit. angew. Ch.*, 1893, p. 363), dans laquelle on prépare d'abord, à partir du fer chromé naturel et par voie chimique, une solution alcaline de chromite, que l'on transforme ensuite, par électrolyse, en chromate, puis en bichromate.

Cette méthode nouvelle consiste à électrolyser, avec une tension d'au moins 2 volts, une lessive alcaline, en employant comme anode un fragment de ferrochrome, et comme cathode une plaque poreuse d'oxyde de cuivre. La solution de bichromate ainsi obtenue, ne contient pas trace de fer.

M. VÈZES.

Sur le carbonate de zinc; K. KRAUT (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 13, p. 1-15). — Les recherches analytiques relatives à la composition des précipités obtenus par l'action des carbonates alcalins sur les sels de zinc, dues à Berzelius (*Jahresber.*, t. 15, p. 180), Schindler (*Mag. Pharm.*, t. 36, p. 50), Wackenroder (*Ann. Chem.*, t. 44, p. 154), de Senarmont (*Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 30, p. 139), Boussingault (*Ann. Chim. Phys.*, 4^e série, t. 29, p. 284), et enfin H. Rose (*Pogg. Ann.*, t. 85, p. 107), ont fourni des résultats très peu concordants. L'auteur a cherché à déterminer la cause de ces discordances, en faisant analyser par ses élèves une série de ces précipités, obtenus dans des conditions précises et variées. Le mémoire dans lequel il indique les résultats de ces analyses, trop long pour être étudié en détail, aboutit aux conclusions suivantes.

En versant une solution de carbonate ou de bicarbonate alcalin dans une solution froide de sulfate de zinc, on obtient, comme premier produit, un précipité amorphe de carbonate neutre de zinc CO_3Zn . Celui-ci se transforme ensuite, suivant les conditions où il se trouve placé, soit, par hydratation, en carbonate cristallin $\text{CO}_3\text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{O}$, soit, par hydratation et perte de gaz carbonique, en hydrocarbonate $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ces trois sels sont les seuls

composés définis qui puissent se produire dans ces conditions : les hydrocarbonates de compositions diverses décrits par les auteurs cités plus haut, sont des mélanges résultant de la transformation du carbonate amorphe, partie en carbonate cristallisé, partie en hydrocarbonate.

Si l'on verse, au contraire, la solution du sel de zinc dans la solution de carbonate alcalin, on obtient immédiatement l'hydrocarbonate ; le carbonate alcalin qui, au moins au début de la réaction, se trouve en excès par rapport au sel de zinc, se transformant partiellement en bicarbonate.

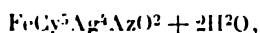
Enfin, si l'on fait bouillir l'hydrocarbonate avec un excès de carbonate alcalin, celui-ci se charge encore de gaz carbonique et il reste, comme produit final, de l'oxyde de zinc anhydre.

M. VÈZES.

Sur le nitroprussiate de sodium ; K. A. HOFMANN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 10, p. 262-265 ; t. 11, p. 31-36 et p. 278-287 ; t. 12, p. 146-168). — L'auteur décrit, dans ces quatre Mémoires, une série de dérivés nouveaux du nitroprussiate de sodium, auquel il finit par conserver la formule de Gerhardt $\text{FeCy}^5\text{Na}^1\text{AzO} + 2\text{H}^2\text{O}$, après avoir longtemps hésité à lui attribuer un atome d'hydrogène de plus et à l'écrire

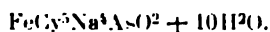


Le nitroprussiate se dissout dans un excès de soude en donnant une liqueur d'un beau jaune rougeâtre, qui, séparée de l'excès de soude par des traitements à l'alcool, et évaporée dans le vide à une température inférieure à 15°, abandonne des cristaux tabulaires jaune-rouge correspondant à la formule $\text{FeCy}^5\text{Na}^1\text{AzO}^2 + 10\text{H}^2\text{O}$. A ce sel de sodium correspond un sel d'argent



qui s'obtient, sous forme d'un précipité couleur chair, par double décomposition au moyen du nitrate d'argent.

L'acide arsénieux en solution alcaline réagit aussi sur le nitroprussiate en donnant une liqueur d'abord brun foncé, puis jaune clair, qui, évaporée dans le vide, abandonne, d'abord de l'arséniate de sodium, puis des écailles cristallines jaune-rouge auxquelles l'analyse assigne la formule



Un sel de potassium de même formule se prépare de la même façon.

Les sels phosphoré et antimonié correspondants n'ont pu être obtenus.

Le sulfite de sodium en solution alcaline réagit de même sur le nitroprussiate en donnant une liqueur fortement colorée en jaunero-rouge, qui, évaporée dans le vide, abandonne, d'abord du sulfate de sodium, puis de longues aiguilles jaune clair correspondant à la formule



L'acide azoteux et surtout le bioxyde d'azote ramènent ce corps à l'état de nitroprussiate avec mise en liberté de sulfate de sodium.

L'amalgame de sodium réduit le nitroprussiate à basse température en donnant des prismes jaunes correspondant à la formule



Le même corps résulte aussi de l'action de l'ammoniaque à basse température sur le nitroprussiate. Les ammoniaques composées (éthylamine, triméthylamine, pyridine) se comportent comme l'ammoniaque, et fournissent le même corps, sans introduction d'aucun radical organique : l'auteur en conclut que l'ammoniaque et les amines ne jouent dans cette réaction que le rôle de réducteurs, comme l'amalgame de sodium. Le même dérivé ammoniacal se produit encore sous l'influence d'autres réducteurs, comme le mercaptan en solution alcaline ; enfin il paraît être le terme final de la réaction colorée classique du nitroprussiate sur les sulfures alcalins, réaction dans laquelle les sulfures joueraient ce même rôle d'agents réducteurs. La transformation inverse de ce dérivé ammoniacal en nitroprussiate se produit sous l'action des agents oxydants, en particulier du bioxyde d'azote et de l'acide azoteux.

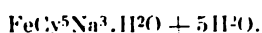
Ces quatre dérivés azoté, arsenié, sulfuré et ammoniacal du nitroprussiate, dont nous venons d'indiquer les modes de formation, présentent entre eux, et avec le ferrocyanure de sodium, des relations très étroites. Ce sont des ferrosels, car ils fixent facilement un atome d'iode en donnant des composés ferriques, et les agents réducteurs, comme l'amalgame de sodium, sont sans action sur eux ; de plus, il est possible de passer de l'un à l'autre de ces cinq sels par des réactions simples, des doubles décompositions salines que ne complique aucun dégagement gazeux, aucun phénomène d'oxydation ou de réduction. C'est ainsi que le dérivé sulfuré a été obtenu par l'action du sulfite de sodium sur le dérivé

arsénié, ou sur le dérivé ammoniacal, avec mise en liberté, soit d'arsénite de sodium, soit de gaz ammoniac ; que le ferrocyanure a été obtenu de même à partir du dérivé arsénié ou du dérivé ammoniacal, par double décomposition au moyen du cyanure de sodium ; enfin que le dérivé ammoniacal a été transformé par l'azotite de sodium en dérivé azoté. Ces relations simples sont mises en évidence par l'analogie des formules suivantes, par lesquelles l'auteur propose de représenter ce corps :

Ferrocyanure.....	$\text{FeCy}^5\text{Na}^3.\text{NaCy}$
Nitriprussiate.....	$\text{FeCy}^5\text{Na}^3.\text{AzO}^2\text{Na}$
Arseniprussiate.....	$\text{FeCy}^5\text{Na}^3.\text{AsO}^2\text{Na}$
Sulfiprussiate.....	$\text{FeCy}^5\text{Na}^3.\text{SO}^3\text{Na}^2$
Ammoniprussiate.....	$\text{FeCy}^5\text{Na}^3.\text{AzH}^3$

et l'on peut les définir comme des dérivés du ferrocyanure dans lesquels 1 molécule de cyanure serait remplacée par 1 molécule d'azotite, d'arsénite, de sulfite ou de gaz ammoniac.

On peut les définir encore comme des produits d'addition d'une même substance fondamentale qui se formulerait FeCy^5Na^3 . Cette substance a été obtenue par l'auteur qui la nomme prussiate (1) de sodium. Il la prépare en faisant agir, au sein d'un mélange réfrigérant, la phénylhydrazine sur le nitroprussiate : il se dégage de l'azote et le prussiate se dépose sous forme d'une masse jaune rougeâtre, mélangée d'oxyde de fer et de ferrocyanure, que l'on sépare par dissolution dans l'eau froide et précipitation par l'alcool. Le même corps s'obtient encore en traitant par la phénylhydrazine le nitriprussiate étudié plus haut. Il cristallise en fines aiguilles jaune-rouge, groupées en petits faisceaux sphériques, et auxquelles l'analyse assigne la formule $\text{FeCy}^5\text{Na}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$. La difficulté avec laquelle ce corps perd la dernière de ses 6 molécules d'eau, et la décomposition presque totale qui accompagne cette perte, ont conduit l'auteur à penser que cette dernière molécule était de l'eau de constitution et à écrire la formule



Ce corps aurait ainsi une constitution tout à fait semblable à celle des cinq sels indiqués plus haut.

Quoi qu'il en soit de cette hypothèse, le prussiate est en relation

(1) Pour éviter toute confusion, il sera nécessaire, si l'on adopte cette dénomination, de renoncer définitivement à l'emploi des termes de prussiate jaune et prussiate rouge, employés autrefois pour désigner le ferrocyanure et le ferri-cyanure.

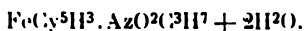
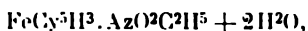
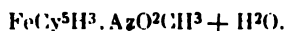
étroite avec ces cinq sels qui en dérivent très aisément par l'action directe du cyanure, de l'azotite, de l'arsenite ou du sulfite de sodium, et de l'ammoniaque. Comme eux, c'est un ferrosel, car il fixe facilement un atome d'iode en donnant un composé ferrique.

Quant au nitroprussiate, sa constitution peut se déduire des faits qui précèdent et, en particulier, de sa transformation en nitriprussiate par l'action de la soude ; réaction qui, étant admise la formule du nitriprussiate, doit s'écrire :



Par là se trouve confirmée la formule de Gerhardt. Le nitroprussiate doit être considéré comme un ferrisel, dérivant du ferrocyanure FeCy^6Na^3 , par substitution du groupe nitrosyle à une molécule de cyanure de sodium. Il s'obtient, en effet, en oxydant des ferrosels ; le ferrocyanure par l'acide azotique, ou, comme le signale l'auteur, le prussiate par le bioxyde d'azote.

Il convient de rapprocher du nitriprussiate une série d'éthers obtenus par l'auteur en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans un alcool (méthylique, éthylique, propylique) tenant en suspension du nitroprussiate finement pulvérisé. Il se dépose du chlorure de sodium et il reste une liqueur rouge qui, évaporée dans le vide, abandonne des cristaux rouges correspondant aux formules



La soude saponifie ces éthers en donnant l'alcool correspondant et le nitriprussiate $\text{FeCy}^5\text{Na}^3.\text{AzO}^2\text{Na} + 10\text{H}^2\text{O}$, ce qui justifie la formule de constitution adoptée.

M. VÈZES.

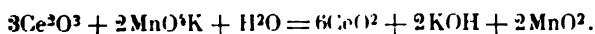
Sur le poids atomique du tellure du Japon ; M. CHIKASHIGÉ (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 881 ; 11.96). — Ce tellure avait été extrait d'un soufre natif en beaux cristaux orangés, renfermant pour cent 0,17 de tellure, 0,06 de sélénium et 0,01 d'arsenic. La détermination a été faite par le procédé de M. Brauner, c'est-à-dire en décomposant par l'eau un poids connu de bromure tellurique TeBr^4 en présence d'acide tartrique et précipitant par l'azotate d'argent pour peser le bromure d'argent. Les dosages conduisent à la valeur 127,6 comme la plus probable pour le poids atomique du tellure.

L. BOURGEOIS,

Sur les éléments constitutifs de la monazite; G. P. DROSS-BACH (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2452; 9.11.96). — Les parties principales de la monazite constituent un produit accessoire de la fabrication de l'azotate de thorium; elles sont employées pour fabriquer des verres très fusibles, résistant aux variations de température, et le didyme sert à la décoloration des verres. On trouve dans le commerce, abstraction faite de celle de Norvège, des monazites de trois provenances : celle du Brésil, celle de la Caroline, comté de Cleveland, et celle des contreforts nord-est des Montagnes Bleues. Cette dernière se présente en cristaux brun foncé, atteignant la grosseur d'un pois, de densité 5,13; c'est elle qui a servi pour le présent travail; les opérations ont porté sur 3,000 à 4,000 kilogrammes de matière. Elle renfermait à peu près pour cent : oxyde céreux 21,4, oxyde de lanthane 14, oxyde de didyme 28,8, oxydes du groupe de l'erbium 1,5, thorine 8, autres oxydes 0,5.

Méthode de séparation. — La monazite, très finement pulvérisée, a été attaquée par l'acide sulfurique à la façon ordinaire, la masse a été épuisée par l'eau froide et, après que l'on eut séparé de la liqueur le sulfate de thorium faiblement basique, on a ajouté un grand excès d'acide sulfurique concentré; la liqueur s'échauffant, les sulfates de cérium, lanthane et didyme se sont déposés, tandis que les sulfates d'erbium, etc., restaient en solution. On a neutralisé en partie la liqueur par du carbonate de sodium, le restant des terres de la famille de l'oxyde de cérium s'est précipité entièrement sous forme de sulfates doubles sodiques. On a ainsi un moyen très économique et précis pour séparer, dans une opération en grand, les oxydes de la monazite en deux groupes.

Séparation du cérium, du lanthane et du didyme. — Les sulfates de cérium, etc., étant redissous dans l'eau et la liqueur neutralisée par un alcali, on ajoute du permanganate de potassium (en léger excès par rapport à la quantité calculée d'après un dosage préalable effectué sur une partie aliquote de la solution); tout l'oxyde cérique se précipite (avec lui, une petite quantité d'un des composants de l'oxyde de didyme), ainsi que du bioxyde de manganèse suivant l'équation :



Le résidu est traité par une petite quantité d'acide nitrique étendu qui enlève la plus grande partie du didyme; par l'acide azotique plus concentré, on enlève le cérium et on laisse un résidu de peroxyde de manganèse. Par addition d'azotate d'ammonium à

la solution du cérium et évaporation, on fait cristalliser l'azotate ammoniaco-cérique.

La séparation du lanthane et du didyme s'est faite par la méthode d'Auer ou, encore plus simplement, en effectuant des précipitations fractionnées de la solution des nitrates par une lessive de soude.

Le didyme primitif de la monazite présente un spectre d'absorption complexe : une bande entre A et B, une plus fine entre B et C, une semblable à gauche de D, une large bande à droite de D, une fine bande à gauche de E, une autre sur E, une à gauche de *b*, trois fines raies et une large bande entre F et G. La portion de didyme qui se précipite par le permanganate avec le cérium n'offre plus que la fine raie à gauche de D et deux bandes très marquées à droite de D.

Séparation des éléments de l'erbium. — La liqueur, d'où l'on a précipité par le sulfate de sodium les dernières traces d'oxyde de cérium, etc., est précipitée par l'acide oxalique, ce qui élimine le fer, l'acide phosphorique, etc. Les oxalates sont décomposés par la lessive de potasse (non de soude), les hydrates d'oxydes sont redissous dans l'acide azotique et la liqueur précipitée par la magnésie. La liqueur filtrée renferme tout l'yttrium et le précipité tout l'ytterbium, l'erbium et vraisemblablement un autre oxyde (la séparation est parfaite si l'on répète une seconde fois la précipitation). Cette masse d'oxydes étant fractionnée, soit par le procédé primitif d'Auer, soit par le procédé des nitrates basiques employé pour le lanthane, les premières portions, exemptes de spectre d'absorption, renferment l'ytterbium, qui n'est peut-être qu'un mélange.

La solution restante, d'une belle couleur orangée et renfermant l'erbium, est elle-même soumise à une précipitation fractionnée par la soude (en liqueur très étendue et très graduellement), jusqu'à ce que la liqueur surnageante n'offre plus de spectre d'absorption. L'hydrate d'erbium, bien lavé, étant dissous dans l'acide sulfurique, et la solution évaporée lentement, fournit le sulfate d'erbium pur, en croûtes cristallines d'un beau rose. Les eaux-mères renferment de notables quantités de l'oxyde incolore décrit plus bas.

La solution incolore, d'où on avait séparé l'erbium, est précipitée par l'acide oxalique et les oxalates transformés, soit par calcination, soit par la potasse, en oxydes anhydres ou hydratés, puis enfin en azotates (on peut trouver alors encore des traces d'erbium ou de didyme). La liqueur étant soumise à une précipitation fractionnée par la soude, on trouve que, à l'exception des

portions extrêmes, le métal offre un poids atomique très voisin de 100 (98,5-100,5). Les réactions sont les suivantes. Le sulfate est très soluble dans l'eau et les solutions n'offrent aucun spectre d'absorption. L'oxalate est soluble dans les oxalates alcalins. L'eau oxygénée en présence d'ammoniaque fournit un précipité blanc. L'hydrate, le carbonate et l'oxalate sont solubles dans le carbonate d'ammonium en excès. Cet oxyde ressemble assez à la thorine, mais il est bien plus basique et ne forme pas de sulfates doubles alcalins peu solubles.

L. BOURGEOIS.

Sur la cause des empoisonnements produits par les teintures arsenicales ; O. EMMERLING (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2728; 14.12.96).

— Cette cause a été rapportée tantôt à des poussières détachées des papiers de tenture, tantôt à un dégagement d'arséniure d'hydrogène dû à des micro-organismes vivant sur ces papiers. D'après l'auteur, c'est sans doute la première explication qui doit être préférée ; il a en effet cultivé de nombreux bacilles et bactéries, des moisissures, de la levûre de bière sur des milieux de culture renfermant de l'acide arsénieux ou du vert de Schweinfurt. Les micro-organismes se sont développés normalement, mais jamais il ne s'est dégagé la moindre trace d'hydrogène arsénié.

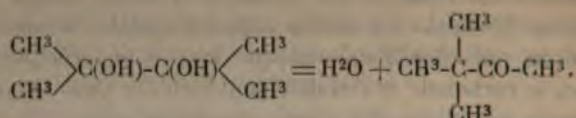
L. BOURGEOIS.

CHIMIE ORGANIQUE

A propos de la préparation du tétraméthyléthylène, par les procédés de Bøyer et Thiele ; L. KONDAKOFF (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 429). — Pour la préparation du dihexylène par le procédé de l'auteur à l'aide du tétraméthyléthylène et du chlorure d'hexyle tertiaire en présence du chlorure de zinc, il a fallu se procurer du tétraméthyléthylène. Il y a pour cela trois méthodes : l'une consiste à décomposer par la potasse l'éther iodhydrique du diméthylisopropylcarbinol (Pawlow), la seconde à traiter le triméthyléthylène par l'iodure de méthyle en présence de l'oxyde de plomb (Eltekoff), la troisième, à réduire par le zinc et l'acide acétique, le bromure de tétraméthyléthylène obtenu par étherification de la pinacone (Baeyer et Thiele).

Cette méthode ne donne pas les excellents rendements sur lesquels

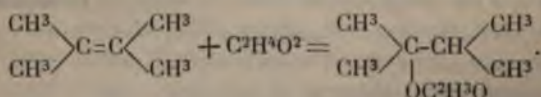
on croit pouvoir compter. Pendant l'éthérification par l'acide bromhydrique, une partie de la pinacone est transformée en pinacolone.



Pour éviter cette perte, on a fait l'éthérification par l'acide bromhydrique gazeux à froid; il se dépose alors pendant la nuit des cristaux ressemblant à ceux du *bromure de tétraméthyléthylène*. Ces cristaux sont aisément purifiés par lavage à l'eau et cristallisation dans la ligroïne; ils possèdent la composition du corps attendu, mais ils en diffèrent beaucoup par leurs propriétés; ils fondent à 72°, tandis que le bromure de tétraméthyléthylène fond à 171°. Ils présentent également à l'action de l'acide nitrique et du nitrate d'argent, une résistance que ne présente pas leur isomère.

La constitution de ce corps n'est pas encore établie.

L'auteur a de plus constaté que dans la préparation du tétraméthyléthylène, il se fait une notable quantité de dihexylène et l'acétate de diméthylisopropylcarbinol.



Le bromure de zinc se comporte donc là comme le ferait le chlorure,

L. BOUVEAULT.

Action de la lessive de potasse et d'une solution saturée de carbonate de potassium sur l'aldéhyde isobutylique. M. BRAUCHBAR (*Mon. f. Ch.*, t. 17, p. 637). — Fosseck a obtenu dans l'action de la potasse aqueuse sur l'aldéhyde isobutylique (*Ann.*, t. 38, p. 276; t. 40, p. 468) un acide non volatil $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^2$ fondant à 75–80°, un corps neutre $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}$ fondant à 51°, 5 et bouillant à 100–102° et un second corps neutre fondant à 101° et bouillant à 120° que le premier.

L'auteur a repris ces expériences et a constaté la formation de ces différents corps.

L'action du carbonate de potassium sur l'aldéhyde isobutylique due au début consistait à transformer l'aldéhyde en

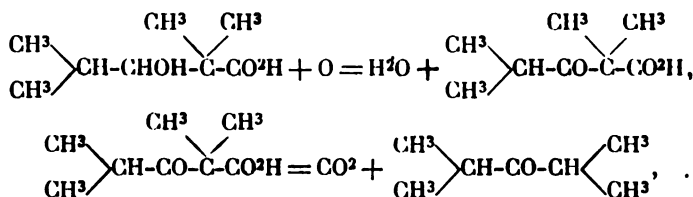
bien connues. La distillation à la pression réduite se fait à peu jusqu'à la dernière goutte; quant elle s'accompagne toujours d'une certaine perte de substance; dans certains cas d'ébullition à 104-109° sous 17 millimètres même pression, tantôt le produit a été l'aldéhyde.

La mesure de la densité de vapeur n'était complètement dissocié dans la vapeur; au contraire une densité correspondante opérant dans l'appareil d'Hofmann de xylène.

La constitution de l'aldol a été établie *no-acétate* qui forme un liquide incolore, 18 millimètres qui a pour composition par celle d'une oxime $C^8H^{16}O$. Azote et épais, bouillant à 140° sur 16 mm.

La réduction par l'amalgame de glycol $C^8H^{16}O^2$ bouillant à 223° second produit neutre de Fosseki donc, non pas la constitution dont

la différence des points de fusion est bien celui qui avait été obtenu par Fosseck. Au moment de sa formation le permanganate l'oxyde en partie et donne un acide β -cétonique dont on retrouve le produit de décomposition, la di-isopropylcétone :



Dans l'action du carbonate de potassium, quelque prolongée quelle soit, il ne se fait que l'aldol ; mais si l'action de la potasse est prolongée au-delà de deux semaines, elle réagit à son tour sur l'aldol en fournissant son produit d'hydrogénation, le glycol et son produit d'oxydation l'acide $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}^3$. Il se forme aussi toujours de l'acide isobutyrique par suite de l'oxydation de l'aldéhyde non transformée.

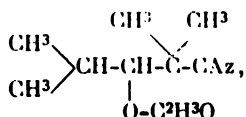
L. BOUVEAULT.

Action de la soude alcoolique sur l'aldéhyde isobutylique ;
A. FRANKE (*Mon. f. Ch.*, t. 17, p. 672). — La potasse alcoolique transforme presque quantitativement l'aldéhyde isobutylique en *triméthylbutanediol* (ancien diisopropylglycol de Fosseck) et acide isobutyrique ; tout récemment M. Urbain (*Bull.*, t. 13, p. 1048), étudiant l'action de la soude alcoolique, a obtenu des produits différents ce qui a décidé l'auteur de reprendre cette question.

En laissant le mélange s'échauffer par l'action de la soude alcoolique, il a obtenu exclusivement de l'isobutyrate de sodium et le glycol, bouillant à 120-122° sous 14 millimètres et fondant à 51°, au lieu des produits divers décrits par M. Urbain.

En opérant au contraire dans un mélange réfrigérant à -20° , on n'obtient que l'aldol décrit dans le mémoire précédent. Cet aldol s'est décomposé à la distillation, même dans le vide, mais il a été caractérisé par son oxydation avec le permanganate qui a fourni l'acide alcool fondant à 92°.

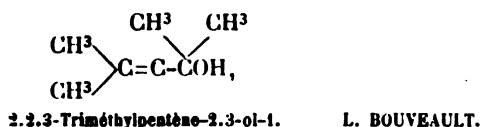
Son *oxime* est une huile épaisse bouillant à 146° que l'anhydride acétique transforme en *acétate de nitrile* :



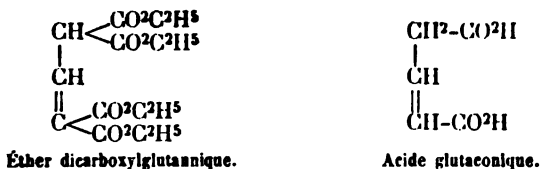
liquide incolore, à faible odeur d'acide cyanhydrique bouillant à 112° sous 16 millimètres.

La soude alcoolique ne se comporte donc pas autrement que la potasse alcoolique; l'alcool favorise simplement la transformation par la potasse de l'aldol en glycol et acide isobutyrique.

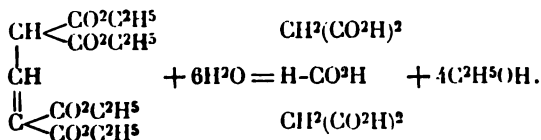
L'auteur n'a pu dans aucun cas obtenir l'aldéhyde non saturée



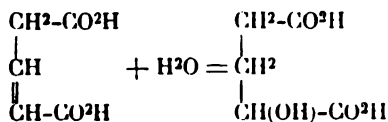
Sur une rupture de la chaîne de carbone dans l'éther dicarboxylglutaconique; M. GUTHZEIT et H. BOLAM (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 359). — Dans la préparation de l'acide glutaconique à l'aide de son éther dicarboxylé



on commence par opérer la saponification de l'éther par un alcali et on met ensuite l'acide en liberté. Les rendements en acide glutaconique sont généralement variables et souvent mauvais. Les auteurs ont constaté que ce fait était dû à ce que les alcalis décomposaient partiellement l'éther dicarboxylglutaconique en acides malonique, formique et alcool et cela d'autant plus complètement que la lessive alcaline est plus concentrée.



La baryte elle-même provoque cette décomposition, qui, avec la potasse à 35 0/0, est pour ainsi dire totale. Il se fait aussi une certaine quantité d'acide oxyglutarique par fixation d'eau sur l'acide glutaconique



L'éther benzyldicarboxylglutaconique ne donne pas lieu à ce phénomène et l'on obtient l'acide benzyglutaconique avec un rendement de 80 à 90 0/0.

La saponification de l'éther par l'acide sulfurique ne donne pas non plus de bons résultats, tandis que l'acide chlorhydrique donne, au contraire, des rendements satisfaisants (55-60 0/0).

L'acide oxyglutarique a été analysé à l'état de *sel d'argent* et purifié à l'état de *sel de zinc*; l'acide libre forme de petits prismes courts fondant à 80-82°.

L'acide benzyglutaconique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{CO}^2\text{H}}{\text{CH}}-\text{CH}^2-\text{C}^6\text{H}^5$ fond à 150-151°.

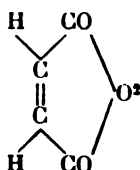
L. BOUVEAULT.

Peroxydes d'acides et leur action sur les corps réducteurs :
L. VANINO et E. THIELE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1724). — L'un des auteurs a démontré, il y a un certain temps, que les superoxydes des acides organiques mono- et bibasiques se forment facilement en faisant réagir le peroxyde de sodium sur les chlorures de ces acides. On dissout le peroxyde de sodium dans l'eau glacée et on y ajoute, en remuant vivement, le chlorure d'acide.

Succinylperoxyde $\begin{matrix} \text{CH}^2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}^2-\text{CO} \end{matrix} \text{O}^2$. — On mélange, d'après le procédé indiqué ci-dessus, 1^{sr},5 de chlorure de succinyle et 4^{sr},5 de peroxyde de sodium; la masse se prend bientôt en une masse dure, que l'on traite par l'eau, l'alcool et l'éther; on la dessèche enfin dans un exsiccateur. Elle est insoluble dans tous les réactifs ordinaires.

Le peroxyde de succinyle est un corps blanc, cristallin, fusible à 120°, avec explosion; il fait explosion de même par le choc. En présence de phénylhydrazine, il forme de la succinimine. Le benzoylperoxyde ne donne pas la même réaction; avec la phénylhydrazine, il se forme de l'acide benzoïque et de la monobenzoylphénylhydrazine. L'ammoniaque alcoolique donne avec le benzoylperoxyde du benzoate d'ammoniaque.

Les auteurs supposent que dans la formation de monobenzoylphénylhydrazine, il y a destruction partielle de la phénylhydrazine par l'oxygène, avec dégagement d'azote, en même temps qu'il se forme de l'anhydride benzoïque qui agit comme benzoylant.

Fumarylperoxyde

— La préparation de ce composé est la même que celle du peroxyde de succinyle; on fait réagir dans les mêmes conditions 1^{gr},5 de chlorure de fumaryle et 4^{gr},5 de peroxyde de sodium. On obtient ainsi une poudre blanche, insoluble dans tous les dissolvants; elle se décompose facilement, aussi, au lieu d'en faire l'analyse, les auteurs en ont dosé l'oxygène actif au moyen du chlorure stanneux.

Le peroxyde de fumaryle n'est pas aussi explosif que le peroxyde de succinyle; il fond avec une légère explosion à la température de 80°.

Acétylperoxyde et phénylacétylperoxyde. — Les auteurs ont obtenu le peroxyde d'acétyle en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur du peroxyde de sodium et de l'acétate de soude dissous dans de l'eau glacée. On obtient ainsi une masse huileuse qu'il est impossible de faire cristalliser; elle est très explosive.

Le chlorure de phénylacétyle $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CO.Cl}$ donne avec le peroxyde de sodium une masse solide que l'on peut faire cristalliser dans l'éther; on obtient ainsi de petits cristaux tabulaires, fusibles à 41°. Cette substance est aussi explosive.

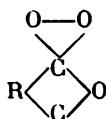
Peroxyde de l'acide orthotoluylique. — On traite, d'après le procédé ordinaire, 1^{gr},5 de chlorure d'orthotoluyle par 2^{gr},5 de peroxyde de sodium, et on extrait par l'éther. On obtient ainsi des cristaux fusibles à 60°; ils présentent tous les caractères des peroxydes; ils précipitent l'iode des solutions d'iodure de potassium, décolorent l'indigo, etc.

Peroxyde camphorique. — Quand on fait réagir du peroxyde de sodium sur le chlorure de l'acide camphorique, on obtient un corps très instable, qui possède les caractères d'instabilité des peroxydes.

Ces recherches montrent la grande différence qui existe entre les peroxydes des acides mono- et bibasiques.

La constitution des peroxydes des acides monobasiques n'est pas encore établie; pour les peroxydes des acides bibasiques, les

auteurs proposent la structure suivante :

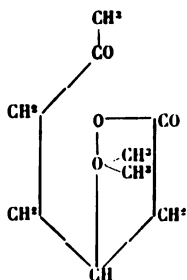


En admettant cette structure pour les peroxydes des acides mono- et bibasiques, la grande instabilité des peroxydes des acides bibasiques proviendrait du groupement cyclique des atomes d'oxygène.

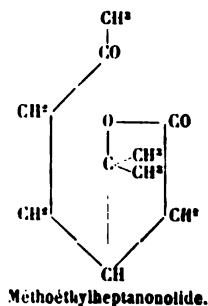
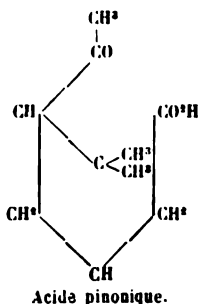
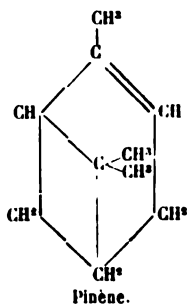
Les auteurs vont étendre leurs recherches aux acides bibasiques qui ne forment pas d'anhydrides.

G. F. JAUBERT.

Sur la méthoéthylheptanonolide, fondant à 64° (méthylcétone de l'acide homoterpénique); F. TIEMANN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2616). — Cette acétone-lactone présente un grand intérêt, car elle se laisse obtenir très aisément dans l'oxydation du terpinéol solide ou liquide et par isomérisation de l'acide pinonique, produit d'oxydation immédiat du pinène. Jusqu'ici tout le monde a été d'accord pour lui donner la constitution



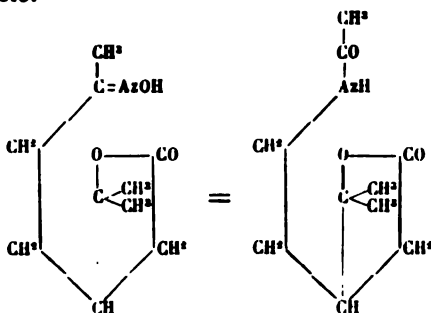
qui s'accorde parfaitement avec son oxydation en acides terpénique et térébique. Cette constitution s'accorde aussi parfaitement avec la formule de l'acide pinonique que Baeyer a déduite de celle du pinène proposée par Wagner



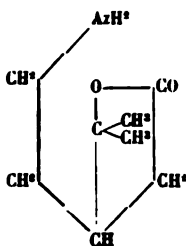
mais non pas avec la formule donnée par l'auteur à l'acide pinonique.

Si l'acétone-lactone, au lieu d'être une méthylcétone, était une éthylcétone, les produits d'oxydation seraient encore les mêmes acides terpényle et térébique, or cette nouvelle constitution se fût mieux accordée avec la formule de l'acide pinonique proposée par l'auteur.

Afin de décider de cette question, ce dernier a préparé l'*oxime de la méthoéthylheptanone-olide*. Celle-ci qui, après cristallisation dans l'éther anhydre, forme des lamelles hexagonales fondant à 75-80° (Wallach 76-77°), a été soumise à l'isomérisation par le procédé de Beckmann. Il s'est formé une acétamide et non une propionamide substituée, ce qui montre que la première formule était bien exacte.



Cette acétamide substituée a été dédoublée en acide acétique et une base



qui a été isolée à l'état de chloroplatinate.

L. BOUVEAULT.

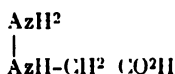
Préparation des acides terpényle et térébique ; F. MAHLA et F. TIEMANN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2621). — Les acides terpényle et térébique qui prennent naissance dans l'oxydation classique du pinène, proviennent de l'oxydation ultérieure de la

méthoéthylheptanonolide, produit d'isomérisation de l'acide pinonique, premier produit d'oxydation du pinène. Cette olide, très aisée à obtenir soit avec l'acide pinonique, soit avec l'acide du terpinéol, est aisément transformée à volonté en acide terpényle ou en acide térébique.

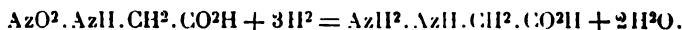
Dix parties d'olide traitées au bain-marie par 15 parties d'acide chromique, dissous dans 500 parties d'eau, contenant 70 parties d'acide sulfurique à 25 0/0, fournissent un bon rendement en acide terpényle.

Si, au contraire, on l'oxyde par l'acide nitrique et qu'ensuite on évapore au bain-marie l'excès d'acide nitrique et les acides gras volatils, on obtient de l'acide térébique qui cristallise aisément et qu'on fait recristalliser dans l'éther acétique; les dernières eaux-mères contiennent un peu d'acide terpényle. L. BOUVEAULT.

Sur l'acide hydrazidoacétique; Wilhelm TRAUBE et E. HOFFA
(*D. ch. G.*, t. 29, p. 2729). — L'acide hydrazidoacétique



s'obtient en réduisant l'acide isonitramidoacétique par l'amalgame de sodium à 0°; la liqueur est maintenue acide par de fréquentes additions d'acide sulfurique :



Pour isoler l'acide hydrazidoacétique des autres produits de la réaction, on traite la solution par l'aldéhyde salicylique qui se combine à l'acide en formant un précipité cristallin. L'aldéhyde benzoïque ne donne rien dans les mêmes conditions.

La combinaison d'aldéhyde salicylique et d'acide hydrazidoacétique est dimorphe et se présente sous deux modifications, dont l'une fond à 78° et l'autre à 105°. Elle se dissout facilement dans l'alcool, dans l'éther, dans le benzène chaud et dans les alcalis; elle est à peine soluble dans l'eau et se colore en jaune à l'air.

En chauffant cette combinaison avec un acide, on la dédouble en aldéhyde et en acide hydrazidoacétique, qui cristallise en prismes incolores, fusibles à 145°, solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Les solutions de cet acide réduisent la liqueur de Fehling à la température ordinaire.

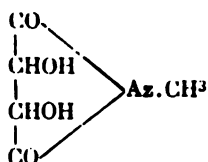
L'*iodhydrate* $\text{HI} \cdot \text{AzH}^3 \cdot \text{AzH} \cdot \text{CH}^2 \text{CO}^3 \text{H}$ a été obtenu en beaux cristaux fusibles à 156° .

P. FREUNDLER.

Sur les imides de l'acide racémique; Hermann WENDE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2719). — Les imides de l'acide tartrique droit ont été décrites par M. Ladenburg dans un mémoire précédent. Celles de l'acide racémique se préparent d'une façon analogue, en chauffant le *racémate* acide au bain d'huile jusqu'à ce qu'il ne perde plus d'eau.

L'imide elle-même n'a pas pu être obtenue à l'état de pureté.

Méthylimide. — Le *racémate* acide de méthylamine cristallise en prismes durs, fusibles à 188° , solubles dans l'alcool. Il se décompose déjà à 190° en se transformant en *imide*



Celle-ci se présente sous forme d'aiguilles brillantes, fusibles à $157\text{--}158^\circ$, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau.

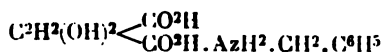
Ethylimide. — Le *racémate* acide d'éthylamine cristallise en petits prismes incolores, fusibles à $142\text{--}143^\circ$, et se décompose vers $150\text{--}162^\circ$.

L'*imide* $\text{C}^2\text{H}^3(\text{OH})^2 \cdot (\text{CO})^2 \text{AzC}^2\text{H}^5$ fond à 179° .

Propylimide. — Le *racémate* acide de propylamine fond à 147° ; il se décompose à $162\text{--}165^\circ$. L'*imide* cristallise en aiguilles brillantes.

En mélangeant des solutions d'acide racémique et d'aniline, on obtient immédiatement un précipité de *racémate* acide d'aniline $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{AzO}^6 \cdot \text{H}^2\text{O}$, qui cristallise en grands prismes et qui devient anhydre vers 100° . Ce sel fond en se décomposant vers 173° en se transformant en *phénylimide*; celle-ci se présente sous forme de paillettes brillantes qui fondent vers $235\text{--}236^\circ$.

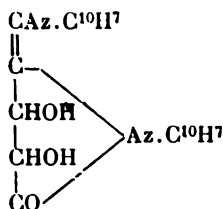
Le *racémate* acide de benzylamine



fond à 178° et se décompose vers 180° . La *benzylimide*

$C^{10}H^{11}AzO^4$ cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 168° , solubles dans l'acide acétique.

L' α -naphthylamine fournit également un *racémate acide* qui fond vers $190-195^\circ$ en se décomposant. En épuisant le produit de la réaction par l'alcool, on obtient une substance qui cristallise en aiguilles jaunes brillantes, solubles dans l'acétone et dans le chloroforme et qui ne fondent pas encore à 330° ; cette substance répond à la formule $C^{24}H^{18}Az^2O^3$, et l'auteur lui assigne la constitution suivante :



P. FREUNDLER.

Sur l'isoallylamine ou amino-1-propylène; S. GABRIEL et Carl FREIHERR von HIRSCH (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2747). — L'isoallylamine $CH^3-CH=CH-AzH^2$ a été obtenue en solution diluée par M. Ph. Hirsch, qui en a préparé l'*iodobismuthate*



sous forme de paillettes hexagonales d'un rouge sang.

L'isoallylamine pure a été préparée de la façon suivante : on introduit dans une cornue d'un demi-litre 40 grammes de bromhydrate de β -bromopropylamine et 100 centimètres cubes de potasse à 33 0/0, puis l'on distille doucement en recueillant les 20 premiers centimètres cubes qu'on traite par la potasse caustique.

La couche qui se sépare à la surface de la lessive est soumise à la distillation fractionnée ; on obtient ainsi deux portions principales constituées, l'une par l'isoallylamine, l'autre par un polymère de cette base.

L'isoallylamine pure, rectifiée sur du sodium, bout à $66-67^\circ$ sous 751 millimètres et possède une densité qui est égale à 0,812 à 16° . Elle constitue un liquide mobile très hygroscopique, qui fume à l'air et qui possède l'odeur caractéristique des amines. Elle brûle avec une flamme éclairante et elle se dissout dans l'eau en donnant lieu à une élévation de température.

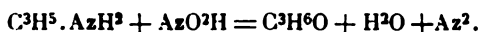
L'isoallylamine ne décolore pas l'eau de brome comme le fait l'allylamine.

Lorsqu'on chauffe l'isoallylamine avec de l'eau, à 100°, en vase clos, elle se décompose complètement en donnant naissance à des produits sirupeux. Les acides la décomposent très rapidement, de sorte qu'il est presque impossible d'en préparer les sels. Le *chloraurate* se présente sous forme de paillettes jaunes très solubles. Le *chloroplatinate* $(C^3H^7Az)^2H^2PtCl^6$ s'obtient en neutralisant à 0° une solution d'isoallylamine dans l'alcool absolu et en précipitant par une solution alcoolique de chlorure de platine; c'est une poudre orangée, insoluble dans l'alcool.

L'isoallylamine possède les mêmes propriétés physiologiques que la vinylamine; elle est toxique à la dose de 0,01 à 0^{rs},05 par kilogramme d'animal, lorsqu'on l'injecte à des chiens ou à des souris. Elle affecte particulièrement les reins.

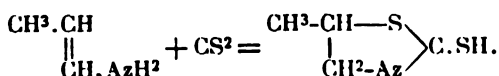
En chauffant l'isoallylamine avec du chloroforme et de la potasse, on perçoit nettement l'odeur des carbylamines.

Une solution de cette base, neutralisée récemment par l'acide chlorhydrique, est décomposée par l'acide azoteux suivant l'équation



L'alcool non saturé qui devrait se former dans cette réaction, se transforme immédiatement en aldéhyde propionique.

L'isoallylamine ne se combine pas aux isocyanates. Elle réagit violemment sur le sulfure de carbone en solution étherée, en donnant naissance à une matière sirupeuse jaunâtre; cette substance se décompose lorsqu'on la chauffe au bain-marie, en se transformant en *β-méthyl-p.-mercaptothiazoline*



Cette dernière cristallise en paillettes incolores, fusibles à 95-97°, solubles dans l'eau bouillante.

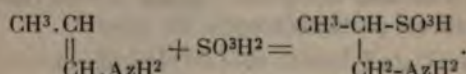
En évaporant une solution d'isoallylamine additionnée d'un excès d'acide bromhydrique, on obtient du bromhydrate de *β-bromopropylamine*.

Le *chlorhydrate de β-chloropropylamine* $CH^3.CHCl.CH^2AzH^2.HCl$ préparé d'une façon analogue se présente sous forme de cristaux déliquescents. Si l'on traite ceux-ci par une solution diluée de picrate de soude, on obtient le *picrate de chloropropylamine*

$C^3H^6Cl.AzH^2.C^6H^3Az^3O^7$ sous forme de prismes rhombiques, fusibles à 158° , solubles dans l'eau froide.

L'iodhydrate d'iodopropylamine $CH^3.CHI.CH^2AzH^2.HI$ s'obtient en évaporant une solution d'isoallylamine avec un excès d'acide iodhydrique, en reprenant le résidu par l'alcool et en précipitant le sel par l'éther. Il se présente sous forme d'une poudre cristalline. Le *picrate* $C^3H^6I.AzH^2.C^6H^3.Az^3O^7$ cristallise en aiguilles rhombiques jaunes, assez solubles dans l'eau, qui fondent vers 150° .

En saturant d'acide sulfureux une solution d'isoallylamine, on obtient de la méthyltaurine



L'acide azotique et l'acide sulfurique transforment l'isoallylamine en produits incristallisables; il en est de même du chlorure de benzoyle, de l'iodure de méthyle, du cyanate et de l'isocyanate de phényle.

Le polymère de l'isoallylamine, qu'on obtient en même temps que celle-ci, est un liquide mobile, qui bout à $143-145^\circ$ et qui possède la formule double $(C^3H^7Az)^2$. Il ne fixe pas le brome en solution acide et ne fournit pas de sels cristallisés, à l'exception du chloraurate qui est extraordinairement soluble dans l'eau.

La β -bromopropylamine employée dans ces recherches a été préparée en traitant l'allylamine (100 p.) à 0° par l'eau (20°) et par l'acide bromhydrique, de densité 1,49 (180°); le tout est ensuite saturé de gaz bromhydrique à froid, puis chauffé à 100° , en vase clos, pendant une heure et demie, et enfin évaporé au bain-marie. On obtient ainsi 380 grammes de bromhydrate de β -bromopropylamine pur.

P. FREUNDLER.

Remarques sur la préparation du bromure de cyanogène, publié par R. Scholl; J. TSCHERNIAC (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2078; 21.9.96). — Réclamation de priorité. A. DESGREZ.

Réponse à M. Tscherniac sur le bromure de cyanogène; R. SCHOLL (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2325). — L'auteur n'a pas eu la prétention de donner un procédé nouveau; il pense avoir modifié assez avantageusement les méthodes connues pour isoler, à l'état pur, le monobromo et le dibromonitrométhane. A. DESGREZ.

Essai de synthèse du nitroacétonitrile; R. SCHOLL (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2415). — Cette synthèse paraît devoir se faire d'après les deux réactions suivantes :

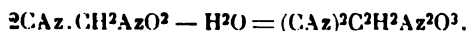


Essayées successivement, elles n'ont pas conduit l'auteur au but espéré. La première lui a donné du bromonitrométhane; la seconde un corps $\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^4\text{O}^3$, qui dérive de la réunion de deux molécules de nitroacétonitrile, avec élimination d'eau, comme l'acide méthazonique de Lecco dérive du nitrométhane. Pour ce dernier, en effet, on a :



Acide
méthazonique.

Le nitroacétonitrile donne :



Acide
méthazonique cyané.

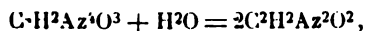
L'acide méthazonique cyané est un corps huileux, bouillant à 160-162°. Soluble dans les alcalis, il fait explosion si on le chauffe trop vivement. Les acides chlorhydrique et sulfurique le décomposent en donnant de l'acide oxalique, de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, etc.

La formation d'ammoniaque montre l'existence des deux groupements nitrile.

Les alcalis le dissolvent, sans que les acides puissent le régénérer de ces solutions.

L'existence du groupement AzO^2 dans cet acide est démontrée par l'action du sodium en solution alcoolique. Ce réactif donne naissance à du nitrite de sodium. De même, si on ajoute de la benzylamine à une solution benzénique d'acide méthazonique cyané, il se forme le nitrite de benzylamine décrit par Curtius $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2.\text{AzH}^2.\text{HAzO}^2$.

Par l'action de l'eau bouillante prolongée pendant quelques heures, l'acide méthazonique se transforme en une substance fondant à 72°, $\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^4\text{O}^3$. Pour former ce composé, il semble que l'acide méthazonique cyané donne du nitroacétonitrile par une première hydratation :



3 molécules de ce corps se combinant avec élimination de deux molécules d'acide nitreux donneraient :

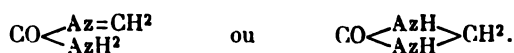


Le corps $\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^4\text{O}^2$ est insoluble à froid dans le sulfure de carbone et la ligroïne, très peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme, très soluble dans l'acétone. On le fait cristalliser facilement par refroidissement de sa solution dans l'eau bouillante.

Soluble dans les alcalis à chaud, il n'est pas précipité par l'acide sulfurique de cette solution. L'acide chlorhydrique le transforme en acide oxalique avec un dégagement de chaleur considérable.

A. DESGREZ.

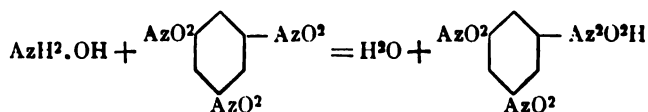
Sur la méthylène-urée; B. TOLLENS (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2751; 14.12.96). — A propos d'un récent travail de Goldschmidt sur l'action de la formaldéhyde sur l'urée, l'auteur rappelle que Hölzer et Ludy ont obtenu, en faisant réagir la formaldéhyde sur l'urée, la combinaison simple $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}$ soit



F. REVERDIN.

Action de l'hydroxylamine sur les corps nitrés; O.-W. SCHULTZE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2287). — Action de l'hydroxylamine sur les corps aromatiques nitrés. — Comme corps nitré aromatique, l'auteur a choisi le trinitrobenzène, cette substance, d'après Lobry de Bruyn, possède un groupe nitro susceptible de réagir facilement. Si l'on fait réagir l'hydroxylamine sur une solution alcaline de trinitrobenzène, tout se dissout peu à peu et l'adjonction d'acide chlorhydrique précipite des flocons jaunes qui sont peu solubles dans l'éther ou l'alcool. On les dissout dans l'éther acétique bouillant d'où ils cristallisent en prismes rougeâtres.

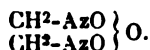
Cette nouvelle substance possède la formule suivante :



Cette substance serait, d'après Angeli, une dinitronitrosophénylhydroxylamine.

Les dérivés ortho et méta du dinitrobenzène ne réagissent pas dans le même sens, l'auteur n'a pas essayé avec le dérivé para.

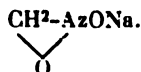
Action de l'hydroxylamine sur les corps nitrés de la série aliphatique. Nitrométhane. — La réaction se fait en solution alcaline, puis on acidifie et on extrait par l'éther. La substance qui cristallise de l'éther n'est pas autre chose que l'acide méthazonique de Lecco :



Le nitrométhane semble donc ne pas être attaqué par l'hydroxylamine. L'auteur a étudié le sel potassique de l'acide méthazonique :



Un sel potassique double n'a pu être obtenu, ce qui prouve bien que le nitrométhane possède en solution alcaline la formule suivante :



Action de l'hydroxylamine sur le nitroéthane. — La réaction marche différemment, on n'obtient pas d'acide éthazonique, mais un autre corps qui a l'air d'être la combinaison cherchée de l'hydroxylamine.

L'auteur poursuit ses recherches.

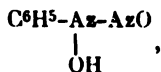
G. F. JAUBERT.

Sur la nitrosophénylhydroxylamine ; E. BAMBERGER et EKECRANTZ (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2412). — La nitrosophénylhydroxylamine est un isomère de l'acide diazobenzénique. Par méthylation au moyen du diazométhane, on obtient une substance fusible à 37-38°, qui possède la constitution suivante :



Par réduction au moyen de l'amalgame de sodium, elle donne de la phénylhydrazine ; par réduction au moyen de zinc et d'acide acétique, on obtient de l'acétate de diazonium.

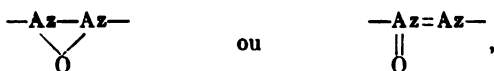
Ce dérivé de la nitrosophénylhydroxylamine est très stable et ne donne pas la réaction de Liebermann. La nitrosophénylhydroxylamine est très peu stable :



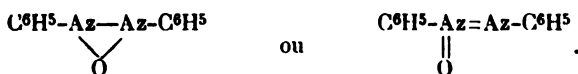
mais elle peut se transformer dans la forme suivante qui serait stable et dont l'éther dériverait :



La structure du groupe AzO pourrait aussi bien être exprimée par les symboles suivants :



de même que l'azoxybenzène peut répondre aux deux formules :



Quant à l'acide diazobenzénique, l'auteur lui attribue la constitution d'une nitramine :



L'éther β -méthyldiazobenzénique et le dérivé méthylé de la nitrosophénylhydroxylamine répondent aux formules suivantes :



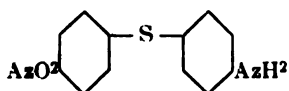
G. F. JAUBERT.

Action du sulfure de sodium sur le nitrochlorobenzène-1.4 ; F. KEHRMANN et E. BAUER (*D. ch.G.*, t. 29, p. 2362). — Les recherches suivantes ont été effectuées dans le but de préparer une thiophénacétine.

Pour préparer le nitrothiophénétol nécessaire, les auteurs ont traité en solution alcoolique du paranitrochlorobenzène par du sulfure de sodium, en ayant soin de refroidir. Le produit de la réaction est précipité par l'eau ; la solution filtrée qui contient le thiophénol est méthylée et le précipité traité de la manière suivante :

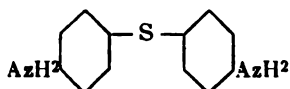
La substance cristalline précipitée par l'eau est extraite par de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant ; on neutralise ensuite la solution acide par de l'ammoniaque et on fait cristalliser le préci-

pité dans le benzène. On obtient des aiguilles jaunes, fusibles à 148°, qui répondent à la constitution suivante :



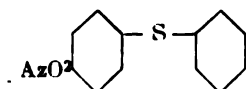
L'action de l'anhydride acétique transforme cette substance en un dérivé acétylé fusible à 193°.

Si l'on réduit le nitroaminophénylsulfure par du chlorure stanneux, on obtient la thioaniline de la formule suivante :



Cette substance est fusible à 105-106°.

En éliminant un groupe amino du nitroaminophénylsulfure, les auteurs ont préparé le sulfure de phényle mononitré :



qui est fusible à 55°.

Par réduction, il donne un dérivé aminé fusible à 53°.

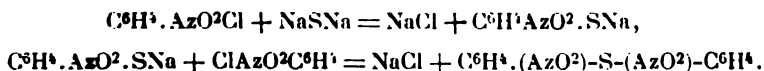
Ce dérivé se différencie de la thioaniline en ce qu'il ne se dissout pas en violet dans l'acide sulfurique concentré.

Son dérivé acétylé est fusible à 146°.

Les auteurs ont encore étudié la réduction du dinitrophénylsulfure préparé d'après les données de Nietzki et Bothof, en faisant réagir le dinitrochlorobenzène sur le sulfure de sodium. La réduction a été faite au moyen du sulfure d'ammonium à la température de 50°. On évapore à sec et on extrait par de l'acide chlorhydrique étendu ; l'addition d'ammoniaque à la solution acide précipite le nitroaminophénylsulfure décrit plus haut.

La partie insoluble dans l'acide chlorhydrique est du p.-dichlorazoxybenzène.

L'action complexe du nitrochlorobenzène sur le sulfure de sodium peut donc être représentée par les équations suivantes :



Sur l'éther brométhylique du xylénol; G. M. J. SCHRADER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2399). — Pour le préparer on dissout 18^{gr},8 de sodium dans 300 centimètres cubes d'alcool absolu et à la solution refroidie on ajoute 100 grammes d' α -m.-xylénol et 500 de bromure d'éthylène en chauffant au réfrigérant à reflux jusqu'à réaction neutre.

En employant ainsi un grand excès de bromure d'éthylène il ne se forme pas de dérivé dixylénique.

L'éther brométhylique du xylénol $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{Br}$ bout à 263-265° sous la pression de 770 millimètres.

Chauffé vers 250° avec de la phtalimide potassée, il donne le xylénoxéthylphtalimide, longues aiguilles fusibles à 113-114°, insolubles dans l'eau. Ce corps est décomposé par l'acide chlorhydrique à 160° en xylénolchloréthylamine et acide phtalique, tandis que les alcalis en solution aqueuse le convertissent en acide xylénoxyphtalamique fusible à 130-131° qui, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré à la température de l'ébullition, se dédouble en acide phtalique et xylénoxéthylamine.

Cette base est liquide, bout à 249-250° ($H = 763^{\text{mm}}$) et attire énergiquement l'acide carbonique de l'air en donnant un carbonate solide. Le picrate fond à 182-183° et le chloroplatinate à 211°. Son dérivé benzoylé cristallise en petites aiguilles fusibles à 117-118°, le dérivé acétylé fond à 70-71° et l'urée correspondante à 132-133°.

L'éther brométhylique du xylénol donne avec l'aniline la xylénoxéthylaniline qui fond à 183-184° et avec l'ammoniaque en solution alcoolique la xylénoxéthylamine.

La potasse alcoolique le convertit en éther éthylé et xylylé du glycol. Le méthylate et le phénate de soude réagissent d'une façon analogue.

Avec le cyanure de potassium en solution alcoolique il donne le dérivé dixylénique $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ par une réaction identique à celle que Schreiber a déjà obtenue avec l'éther brométhylique du crésol.

O. SAINT-PIERRE.

Oximes des acétone aromatiques mixtes correspondant aux acides gras supérieurs; contribution à la soi-disant stéréochimie de l'azote; A. CLAUS et H. HÖFELIN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 391). — Les auteurs ont fait ce travail pour montrer que les oximes des acétone dont les deux groupes liés au groupement $\text{C}=\text{AzOH}$ sont différents, ne présentent pas d'isomérisie stéréochimique ou autre.

M.-xylyl-heptadécylcétone (stéaro-m-xylone). — Cette acétone est préparée par l'action du chlorure de stéaryle sur le m.-xylène en présence du chlorure d'aluminium. L'auteur évite tout échauffement au début de l'opération et remplace le sulfure de carbone par un excès de m.-xylène. Il termine la réaction au bain-marie et, après refroidissement, verse le produit sur de la glace pour éviter le dédoublement de l'acétone en ses composants. Le mélange de m.-xylène, d'acide stéarique et d'acétone est réuni avec de l'éther et séparé par distillation dans le vide.

Sous 15 millimètres, l'acide stéarique bout à 215°, tandis que l'acétone passe à 260-280°; elle forme des lamelles d'éclat gras, fondant à 39°. Elle est soluble dans les dissolvants neutres et fournit par oxydation de l'acide m.-xylylcarbonique fondant à 126°.

L'oxime se prépare par traitement répété de l'acétone par l'hydroxylamine et le carbonate de sodium. Elle fond à 45°; elle est soluble dans les dissolvants neutres, mais non pas dans l'eau, ni dans les alcalis. Il ne s'est fait absolument qu'un seul corps qui est dédoublé très aisément par l'acide chlorhydrique à 125-130° en tube scellé et fournissant à nouveau l'acétone primitive.

Soumise à l'action du perchlorure de phosphore ou de l'acide sulfurique concentré, cette oxime subit la transposition moléculaire découverte par Beckmann et fournit la stéaro-m-xylide, poudre incolore, dédoublée par l'acide chlorhydrique à 150° en acide stéarique et m.-xylidine.

Phénylheptadécylcétone (stéarophénone). — Cette acétone se laisse aisément préparer; elle bout à 250-270° et forme des lamelles cristallisées fondant à 59°.

Son oxime est également unique et forme, après cristallisation dans l'alcool, des lamelles fondant à 53°. Elle est aisément isomérisée en stéaroanilide qui fond à 93°.

P.-xylylheptadécylcétone (stéaro-p.-xylone). — Cette acétone bout à 260-280° et, après cristallisation dans l'alcool, forme de belles lamelles cristallines, fondant à 57°. Son oxime fond à 50°.

α -Phénylheptadécylcétone (stéarotoluène). — Cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes déjà décrites par M. Krafft; son oxime forme de petites aiguilles incolores fondant à 64°, que l'isomérisation transforme en stéaro-p.-toluide.

Le palmitotoluène a déjà été décrit par Schrömbgens; son oxime forme de petites aiguilles brillantes qui fondent à 60° et que l'isomérisation transforme en palmito-p.-toluide.

Le *mésityl-pentadécylcétone* (*palmitomésitone*) bout à 280° sous 15 millimètres et cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, fondant à 35°. Elle ne se combine pas avec l'hydroxylamine.

L. BOUVEAULT.

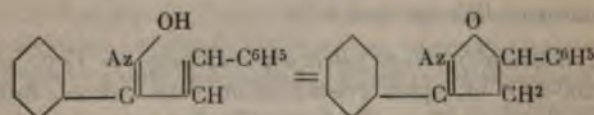
Réaction de l'oxime de la benzylidénacétophénone; A. CLAUS (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 405). — Le cinnamophénone (benzylidénacétophénone) fournit, d'après Rupe et Schneider, une seule *oxime*, fondant à 107-108°, tandis que Goldschmidt en a obtenu deux modifications, fondant l'une à 68°, l'autre à 140°.

L'auteur a reconnu que la réaction d'oximation était des plus complexes, parce que l'oxime formée réagissait sur une seconde molécule d'hydroxylamine et fournissait des produits contenant 2 atomes d'azote et 2 atomes d'oxygène.

Cette réaction secondaire n'est pas évitée, même en ayant soin de maintenir l'hydroxylamine au contact d'un excès de la cétone; la réaction n'est pas non plus influencée, que l'on opère en liquide neutre ou en milieu fortement alcalin.

Si l'on opère en liqueur fortement alcaline, à la température du bain-marie, on obtient par refroidissement une masse cristalline incolore, fondant à 68-70°, insoluble dans les alcalis. Ce composé, qui possède la composition de l'oxime attendue, n'est pas une oxime car, outre son insolubilité dans les alcalis, il ne se laisse pas acétyle, ne subit pas la transposition de Beckmann et ne peut pas être décomposé en mettant en liberté l'hydroxylamine et l'acétone primitive.

Après des recristallisations dans l'alcool, il fond à 73° et forme de belles aiguilles blanches que l'auteur considère comme constituant le $\alpha\gamma$ -diphényldihydroisoxazol



Ce produit a déjà été obtenu par Rupe et Schneider dans l'action de l'hydroxylamine sur le produit de fixation de l'acide chlorhydrique sur le cinnamophénone (*D. ch. G.*, t. 28, p. 965). Ces deux savants lui ont donné la même constitution, que l'auteur a établie en le transformant en $\alpha\gamma$ -diphénylisoxazol fondant à 140°, par l'action de l'acide chromique en solution acétique.

Si la solution alcaline est acidulée par l'acide chlorhydrique, il

se dépose de nouveau un précipité blanc qui est un mélange de deux substances que l'on sépare par cristallisation dans le benzène.

La substance fondant le plus haut (218°) est insoluble dans le benzène; elle se dépose de l'alcool bouillant en fines aiguilles blanches. La substance soluble dans le benzène s'en dépose avec de l'alcool en petites aiguilles fondant à 150°.

Ces deux substances sont isomères et ont pour formule $C^{15}H^{16}Az^2O^2$; elles représentent donc la composition de l'oxime qui aurait fixé 1 molécule d'hydroxylamine.

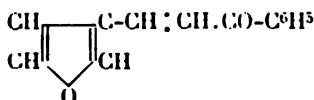
Ces deux substances possèdent des propriétés chimiques identiques; toutes deux sont solubles dans les alcalis, fournissent des dérivés acétylés, sont oxydées par l'acide chromique en fournissant le même *diphénylisoxazol*. La seule différence est que celle qui fond le plus bas semble pouvoir régénérer l'acétone dont elle provient.

La constitution de ces deux oximes n'est pas encore établie.

L. BOUVEAULT.

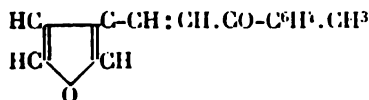
Action du furol sur l'acétophénone; St. v. KOSTANECKI et PODRAJANSKY (*D. ch. G.*, t. 29, 2248). — D'après Claisen, le furol se combine à l'acétone; les auteurs ont étudié sa combinaison avec l'acétophénone.

Furalacétophénone

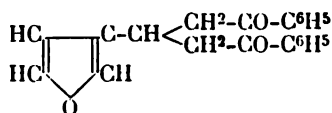


On dissout dans 100 centimètres cubes d'alcool, 9^{gr},6 de furol et 12 grammes d'acétophénone, puis on ajoute 6 grammes de soude caustique à 10 0/0. Au bout d'un certain temps, on ajoute de l'eau et décante, on extrait par l'éther, dessèche sur du chlorure de calcium et fractionne deux fois. Il distille à 317° un huile épaisse que l'acide sulfurique colore en brun.

Fural-méthyl-p-tolylcétone

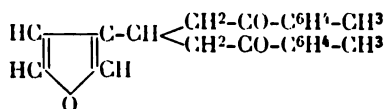


Préparé dans les mêmes conditions. Petits cristaux fusibles à 70°. Point d'ébullition à 330°.

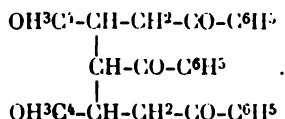
Furaldiacétophénone

On dissout dans 100 grammes d'alcool 9^{rr},6 de furol et 36 grammes d'acétophénone, puis on ajoute 20 grammes de soude caustique à 40 0/0 et on maintient dix minutes à la température du bain-marie. Par refroidissement, le tout se prend en une masse de cristaux que l'on purifie par cristallisation de l'alcool. Petites aiguilles prismatiques fusibles à 95°, solubles dans l'acide sulfurique en jaune rougeâtre, avec fluorescence verte qui augmente en laissant reposer la dissolution.

La benzaldiacétophénone étant, à l'état chimiquement pur, incolore en solution sulfurique, il faut attribuer cette coloration à la présence d'une petite quantité de dibenzaltriacétophénone. Il est probable aussi que le produit, cristallisé plusieurs fois, contient encore de petites quantités de difuraltriacétophénone.

Fural di-méthyl-p.-tolylcétone

Cristallise de l'alcool en aiguilles blanches, fusibles à 112-113°.

Difuraltriacétophénone

On dissout dans 100 grammes d'alcool 9^{rr},6 de furol et 18 grammes d'acétophénone, puis on ajoute 20 grammes de soude caustique à 40 0/0. On laisse reposer pendant quelques jours, filtre le résidu et cristallise de l'alcool. Aiguilles blanches fusibles à 175°, peu solubles dans l'alcool, plus facilement dans l'acide acétique et le benzène.

Si, pendant la préparation de la difuraltriacétophénone, on chauffe à 40-50°, il se forme une autre substance fusible à 211-212° et iso-

mère avec la précédente. C'est probablement une difuralacétophénone stéréoisomère.

Difural acétophénone, fusible à 175°..... Aiguilles blanches ;
 — — à 211°..... Prismes quadratiques.

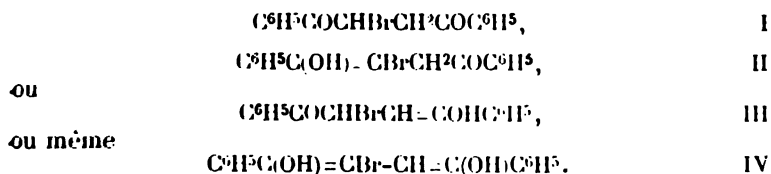
G.-F. JAUBERT.

Sur deux bromodiphénacyles isomères ; C. PAAL et DEMELER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2092). — Lorsque l'on traite la bromacétophénone par l'éther acétysodacétique, on obtient parmi les divers produits non saponifiables par les alcalis en solution aqueuse étendue, un mélange de deux composés isomères répondant à la formule $C^{16}H^{13}BrO^2$.

Ces deux produits que l'on peut séparer grâce à leur différence de solubilité dans l'alcool, fondent l'un à 129°, et l'autre moins soluble à 161°.

Tous deux traités par les réducteurs perdent leur brome en donnant du diphénacyle $C^6H^5COCH^2CH^2COC^6H^5$; de plus le dérivé fusible à 129° se transforme au moins partiellement en son isomère lorsqu'on le fait bouillir pendant six à sept heures en solution alcoolique concentrée. Il semble donc résulter de là que le produit primitif de la réaction est le dérivé fusible à 129° et que son isomère n'en est qu'un produit de transformation.

Ces diverses réactions permettent d'établir leur constitution. D'abord leur réduction montre que ce sont des dérivés du diphénacyle dans lesquels le brome est substitué à l'hydrogène d'un des groupes CH^2 . Quant à leur isomérisie elle peut s'expliquer par une transposition moléculaire, l'un des groupes cétoniques se transformant en $C(OH)$ avec liaison éthylénique comme le montrent les formules suivantes :



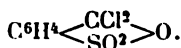
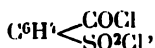
et l'on voit qu'à chacune des deux formules II et III peuvent correspondre deux isomères stéréochimiques.

D'ailleurs en ce qui concerne la préparation de ces composés Fritz a montré que l'on peut également obtenir le dérivé fusible à 161° par l'action de l'éthylate de soude ou d'une solution alcoolique

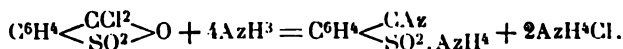
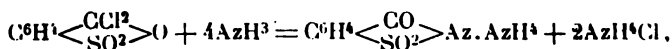
de soude sur la bromacétophénone, et en variant les conditions de cette préparation les auteurs ont obtenu soit le dérivé fusible à 129° seul (à froid), soit un mélange des deux en opérant à la température du bain-marie.

O. SAINT-PIERRE.

Recherches sur l'isomérisie des chlorures de l'acide o.-sulfo-benzoïque ; Ira REMSEN (*Am. chem. Jour.*, t. 18, p. 791). — L'auteur a décrit antérieurement deux chlorures d'o.-sulfo-benzoyl dont l'un fondait à 76° et l'autre à 21,5-22°,5. Le premier a une structure symétrique et l'autre une structure dissymétrique :



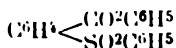
En effet, l'ammoniaque transforme le second chlorure en un mélange d'o.-cyanobenzène sulfonate d'ammonium (en plus forte proportion) et de dérivé ammoniacal de la sulfobenzimide :



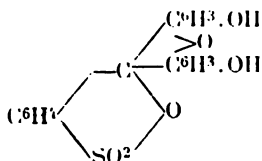
Le chlorure fusible à 76° fournit uniquement de la sulfobenzimide.

En général, on obtient des produits distincts à partir de l'un ou de l'autre chlorure ; dans certains cas, les deux chlorures fournissent le même dérivé.

Ainsi, en traitant ceux-ci par les amines aromatiques, on obtient deux amides isomériques ; tandis que le phénol réagit sur les deux chlorures en donnant l'éther diphenylique symétrique



et que la résorcine les transforme en *sulfonefluorescéine*



Il a été impossible de transformer ces chlorures l'un dans l'autre.

P. FIEBENDER.

Sur la purification des chlorures de l'acide orthosulfobenzoïque et sur leurs dérivés; Ira REMSEN et S. R. MAC KEE (*Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 794). — La préparation de ces chlorures a été perfectionnée par les auteurs depuis leur première publication. Ils emploient actuellement le procédé suivant qui fournit un rendement de 95 0/0 de la théorie.

On broie un mélange de 75 à 100 grammes d'o-sulfobenzoate acide de potassium et de perchlorure de phosphore (2,5 mol.), puis on précipite par l'eau, on lave plusieurs fois à l'eau glacée et on sèche le mélange à basse température. Si l'on emploie moins de perchlorure, il se forme une petite quantité d'anhydride orthosulfobenzoïque $C^6H^4<\begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix}>O$.

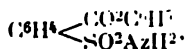
Pour séparer le chlorure symétrique (fusible à 76°), on agite une dissolution étherée du mélange avec de l'ammoniaque diluée froide; celle-ci a la propriété de décomposer complètement le chlorure dissymétrique; on n'a plus qu'à évaporer la solution étherée, et l'on obtient ainsi un produit qui fond à 79-79°,5 après plusieurs cristallisations.

Pour isoler le chlorure fusible à 22°, on opère de la façon suivante: on fait cristalliser le mélange des chlorures dans de la ligroïne bouillant de 90 à 125° en plaçant la solution dans un mélange réfrigérant, et en faisant passer un courant d'air sec dans la liqueur. Il se dépose des prismes du chlorure symétrique et des aiguilles du composé dissymétrique; on enlève mécaniquement les premiers, et l'on recommence l'opération jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus que des aiguilles. La ligroïne employée dans ces expériences doit être lavée au préalable avec de l'acide sulfurique, de la potasse et de l'eau.

Action de l'eau. — L'eau froide transforme les deux chlorures en acide orthosulfobenzoïque; mais le chlorure dissymétrique est attaqué trois fois plus rapidement que son isomère.

Action du phénol. — MM. Remsen et Saunders ont montré que le phénol réagit sur le chlorure fusible à 79° en donnant l'éther diphenylique de l'acide o-sulfobenzoïque. Les meilleurs rendements s'obtiennent en opérant à la température de 40-45°.

En traitant le produit de la réaction par l'ammoniaque, on transforme une partie du produit en *sulfamidobenzoate de phényle*



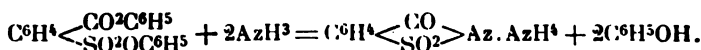
ce qui prouve que le phénol réagit d'abord sur le chlore du carboxyle en donnant naissance au *composé mixte*



Ce sulfamidobenzoate de phényle peut être isolé en dissolvant le produit de l'action de l'ammoniaque dans de l'alcool et en précipitant par l'eau. Il cristallise en aiguilles fusibles à 131-132°.

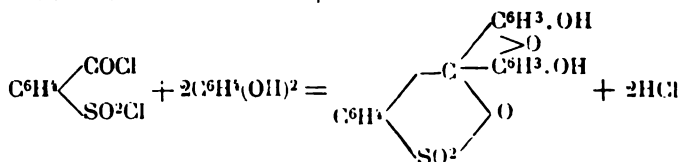
On arrive au même résultat en traitant par le phénol, soit le chlorure dissymétrique, soit un mélange de deux. La proportion du composé amidé diminue légèrement.

L'éther diphenylique n'est pas saponifié par l'ammoniaque, même bouillante, à la pression ordinaire; en vase clos, à 125°, la décomposition est complète au bout de quatre heures; on obtient le sel d'ammonium de la benzoylsulfimide :



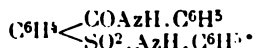
L'acide chlorhydrique concentré n'agit qu'à 200°, sous pression, en donnant de l'acide orthosulfobenzoïque. Il en est de même de la potasse alcoolique bouillante, tandis que la potasse aqueuse n'agit pas.

Action de la résorcine. — En chauffant un mélange de chlorure fusible à 79° avec de la résorcine (2 mol.), à 80-90° pendant quelques heures, on obtient une substance amorphe, brun foncé, soluble dans les alcalis, insoluble dans les acides, qui répond à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^6\text{S}$. Les auteurs attribuent à ce composé la constitution d'une sulfone fluorescéine, et interprètent l'action de la résorcine sur le chlorure de la façon suivante :



La réaction est absolument la même dans le cas du chlorure fusible à 22°.

Action de l'aniline. — Avec le chlorure fusible à 76°, on n'obtient que l'anilide symétrique :



En traitant une solution étherée du chlorure dissymétrique par

de l'aniline, il se forme un mélange des deux anilides. Le même résultat a été obtenu en opérant en présence de l'eau. Il faut donc admettre que le chlorure s'est transformé partiellement dans son isomère.

Action de l'ammoniaque. — L'ammoniaque réagit sur une solution étherée du chlorure symétrique en donnant naissance uniquement au sel ammoniacal de la benzoylsulfimide ; elle transforme le chlorure isomérique en un mélange de ce sel ammoniacal en petite quantité, et en chlorure symétrique ; pour arriver à ce résultat, il est nécessaire d'opérer à très basse température.

Action du benzène en présence du chlorure d'aluminium. — MM. Remsem et Saunders ont montré que le benzène réagit sur le chlorure fusible à 79° ou sur un mélange des deux chlorures, en présence de chlorure d'aluminium, en donnant naissance au chlorure de l'acide benzoylbenzènesulfonique et à l'o.-benzoyldiphénylsulfone si la température a été assez élevée :

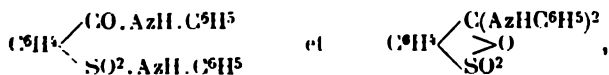


Avec le chlorure fusible à 22°, la réaction s'effectue à 60° ; on n'obtient que de la diphenylsulfone, fusible à 181°.

Le chlorure fusible à 22° ne se transforme pas dans son isomère lorsqu'on le maintient pendant quelque temps à la température de 90°, ou qu'on le traite par l'eau.

P. FREUNDLER.

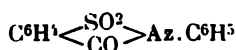
Sur les relations qui existent entre les anilides de l'acide orthosulfobenzoïque ; Ira REMSEN et J. R. HUNTER (*Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 809). — Les anilides de l'acide orthosulfobenzoïque :



peuvent être préparées à partir des chlorures purs ou du mélange de ces chlorures en traitant ce dernier par l'aniline en solution étherée, à froid. On évapore ensuite la solution au bain-marie, on lave la masse avec de l'eau acidulée et on fait cristalliser le résidu dans de l'eau bouillante.

Pour séparer les deux anilides, on les dissout dans de l'alcool chaud et l'on refroidit brusquement ; l'anilide symétrique se dépose sous forme d'aiguilles blanches et l'isomère dissymétrique sous

forme de prismes courts qu'il est facile de séparer mécaniquement. Il se forme dans cette réaction une petite quantité d'*anile*



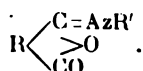
qu'on peut éliminer facilement au moyen de la soude caustique dans laquelle il est insoluble.

L'anilide dissymétrique cristallise dans l'alcool avec 1 molécule du dissolvant; on peut l'obtenir anhydre en précipitant par l'acide chlorhydrique sa solution dans la soude caustique.

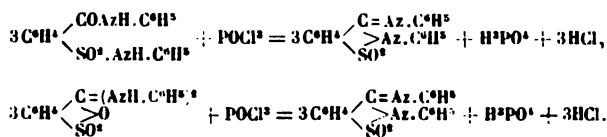
Action des chlorures de phosphore sur les anilides. — Lorsqu'on chauffe l'anilide dissymétrique avec un excès d'oxychlorure de phosphore, au réfrigérant ascendant, on obtient un produit brun, visqueux, dont on peut isoler au moyen de l'alcool bouillant, une substance jaune cristallisée en lamelles, qui fond à 189°,5 et qui répond à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{SO}^2$.

Le même produit s'obtient en chauffant l'anilide symétrique avec de l'oxychlorure de phosphore, ou en traitant les deux anilides par l'anhydride phosphorique.

MM. Hoogewerf et Van Dorp ont obtenu des résultats analogues, en traitant certains acides amidés par le chlorure d'acétyle ou par l'oxychlorure de phosphore : ils attribuent aux composés ainsi obtenus, la constitution suivante (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 12, p. 12; t. 13, p. 93) :

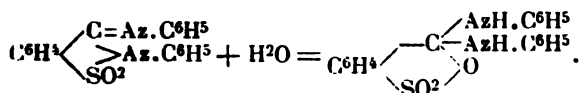


Par analogie, MM. Remsen et Hunter attribuent à leur composé jaune la formule d'un *dianile* et la formation de ce dernier serait alors représentée par les équations :



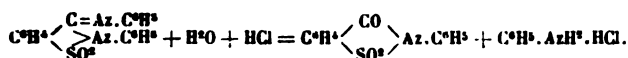
Ce dianile se présente souvent sous forme de prismes clinorhombiques jaune citron, solubles dans l'alcool, dans le benzène, dans l'acide acétique glacial et dans l'acétone, peu solubles dans l'éther et dans le chloroforme.

Lorsqu'on chauffe ce dianile avec de l'acide acétique pendant quelques heures, on le transforme en anilide dissymétrique :



La potasse alcoolique bouillante se comporte de la même façon, tandis que la soude aqueuse, diluée ou concentrée est sans action.

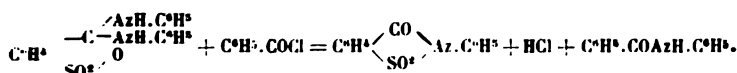
L'acide chlorhydrique concentré attaque le dianile à l'ébullition en donnant naissance à l'anile de MM. Reimsen et Coaters :



Le perchlorure de phosphore réagit sur une solution chloroformique de l'anilide dissymétrique en donnant naissance à un mélange de dianile et d'anile, ce dernier en très petite quantité.

On peut donc passer de l'anilide symétrique à l'isomère dissymétrique par l'intermédiaire du dianile.

En traitant l'anilide dissymétrique par le chlorure de benzoyle bouillant, on obtient principalement l'anile, avec une petite quantité de benzanilide :



P. FREUNDLER.

Désulfuration de l'acide résorcinedithiocarbonique; C. SCHALL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 115). — En traitant la résorcine par le sulfure de carbone et la potasse, à la température du bain-marie, on obtient un *acide résorcinedithiocarbonique* $\text{C}^6\text{H}_3\text{OH}_2\text{CSSH}$, qu'on purifie à l'aide du bicarbonate de sodium et qu'on fait cristalliser dans l'alcool méthylique chauffé à 40° qu'on additionne d'eau peu à peu.

Cet acide fond à 139°, mais pas nettement. Chauffé avec de la potasse alcoolique et un excès d'iodure de méthyle, il perd tout son soufre et l'on obtient du β -résoreylate de méthyle.

Soumis à la réduction par l'amalgame de sodium en solution alcaline, cet acide se réduit en donnant naissance à deux produits non sulfurés.

L'un des deux, insoluble dans l'eau, semble le dérivé *résoreylique*, du dibenzyle, il fournit un *tétracétate* fondant à 105-112°; l'autre

qui reste en solution, est traité par le brome qui produit un précipité qui semble posséder, après acétylation, la composition d'un dérivé monochloré du premier. Cet *acétate bromé* fond à 215-220°.

Dans les produits solubles de la réduction, on a trouvé une très faible quantité d'*isorcine* fondant à 100-104° (Wellart, 103) et provenant de la réduction de l'acide sulfuré. Cette transformation à basse température de CSSH en un groupe méthyle est intéressante.

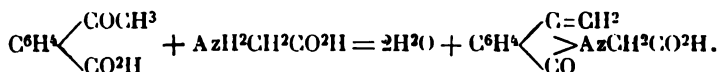
Sur un dérivé sulfuré de l'α-naphtol. En traitant le α-naphtol par le sulfure de potassium et le sulfure de carbone, on obtient deux corps dont un insoluble dans le bicarbonate de sodium fond à 242-245°. L'auteur lui assigne pour constitution



C'est une poudre rouge perdant assez aisément du soufre.

L. BOUVEAULT.

Action du glyocolle sur l'acide acétophénone-o.-carbonique;
S, GABRIEL et G. GIEBE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2518). — En chauffant vers 160° un mélange équimoléculaire de glyocolle et d'acide acétophénone-o.-carbonique, on obtient un produit de condensation $C^{14}H^9AzO^3$ d'après l'équation :



Il suffit de faire cristalliser dans l'alcool ou l'acide acétique le produit de la réaction pour l'amener à l'état de pureté. L'*acide méthylène-phthalimidylacétique* ainsi obtenu fond à 199-200° et donne des sels bien cristallisés. Soumis à la distillation sèche dans le vide, il perd de l'acide carbonique et fournit la *méthylène-phthalométhi-*

midine $C^6H^4 \begin{matrix} \swarrow CCH^3 \\ \searrow >AzCH^3 \\ \quad CO \end{matrix}$ qui, purifiée par cristallisation dans la ligroïne, fond à 52-55°.

Chauffé en tube scellé à 100° avec de l'alcool méthylique et quelques gouttes d'acide chlorhydrique, il donne l'éther méthylique que l'on peut également obtenir en chauffant l'acide acétophénone carbonique avec du glycollate de méthyle. Cet éther fond à 105-106°. Par l'action de l'amalgame de sodium en solution alcaline, il peut fixer deux atomes d'hydrogène en donnant l'*acide méthyl-*

phthalimidinacétique $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH-CH^3 \\ \diagdown CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} AzCH^2CO^2H$. Celui-ci cristallise dans

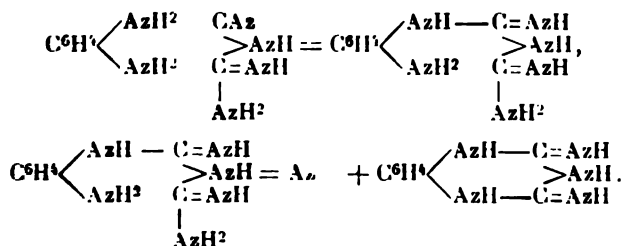
l'eau bouillante en aiguilles blanches renfermant une molécule d'eau et fusibles à 124° .

A l'état anhydre il fond à 162° et est à peu près insoluble dans les dissolvants usuels, il cristallise toutefois dans le nitrobenzène.

Ce dernier acide peut être distillé dans le vide presque sans décomposition, mais à la pression ordinaire il perd de l'acide carbonique et fournit la *diméthylphthalimidine*. O. SAINT-PIERRE.

Sur l'orthophénylènebiguanide ; R. ZIEGELBAUER (*Mon. f. Ch.*, t. 17, p. 648). — On connaît deux méthodes de préparation des biguanides substituées : l'une consiste à décomposer les guanylsulfo-urées substituées, la seconde à traiter les amines par la dicyanodiamide.

Cette dernière méthode a été employée avec des amines primaires et des amines secondaires, telles que la pipéridine ; elle n'a pas encore été appliquée aux diamines ; il était intéressant de savoir si ces dernières réagiraient sur une ou deux molécules de dicyanodiamide. L'auteur a fait cette recherche sur l'o.-phénylènediamine ; il a constaté que cette base réagit sur une seule molécule de dicyanodiamide et de plus avec perte d'une molécule d'ammoniaque en donnant un composé qui par sa structure et ses propriétés se rapproche tout à fait des autres biguanides :



On voit que le nouveau corps constitue lui-même un biguanide bisubstitué par le groupement diatomique o.-phénylène, aussi l'auteur l'a-t-il nommé *o.-phénylène-biguanide*.

Ce corps prend naissance à l'état de chlorhydrate quand on chauffe à l'ébullition au bain-marie une solution alcoolique de chlorhydrate d'o.-phénylènediamine et de dicyanodiamide. Il se dépose par refroidissement un corps cristallisé blanc qui est formé de chlorhydrate d'ammoniaque et la nouvelle combinaison reste

dans les eaux-mères. L'alcool est chassé au bain-marie, le résidu brun est repris par l'eau, puis, après refroidissement, acidulé par l'acide nitrique; le liquide brun-rouge abandonné au bout de quelque temps des cristaux qu'on fait recristalliser à plusieurs reprises dans l'acide nitrique étendu et bouillant.

On obtient enfin des cristaux d'un jaune clair qui constituent le *nitrate acide* de la nouvelle base, de composition



Ce *nitrate acide* se décompose à 160° ; il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude. Sa solution froide saturée précipite par le chlorure de platine, le chromate de potassium, l'acide picrique, le ferrocyanure de potassium. Les lessives alcalines, l'ammoniaque et les carbonates alcalins mettent la base elle-même en liberté.

L'*o.-phénylènebiquanide* forme de belles lamelles stables à l'air et d'éclat soyeux et nacré; elle fond à 242° en se décomposant. Elle est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et l'acétone, peu soluble dans l'éther, insoluble dans le benzène. Ses solutions sont colorées en jaune et sont alcalines. C'est une base monoacide donnant des sels bien cristallisés.

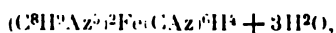
Le *chlorhydrate neutre* $C^8H^9Az^5 \cdot HCl$ s'obtient en ajoutant de l'acide chlorhydrique dans une solution aqueuse de la base jusqu'à neutralité. Il forme des aiguilles incolores, très solubles dans l'eau et l'alcool.

Le *chloroplatinate* $C^8H^9Az^5 \cdot PtCl^4 + 2H^2O$ est obtenu par double décomposition; on le fait recristalliser dans beaucoup d'acide chlorhydrique étendu et bouillant; il forme de longues aiguilles jaunes, très peu solubles, brunissant à 260° , qui ne sont pas encore fondues à 300° .

Le *sulfate acide* $C^8H^9Az^5 \cdot SO^4H^2 + 4H^2O$ se dépose en liqueur acide; il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude; en enlevant l'excès d'acide d'une solution titrée de baryte, on obtient le *sulfate neutre* $2(C^8H^9Az^5 \cdot SO^4H^2 + H^2O)$ très soluble dans l'eau.

Le chlorhydrate en solution aqueuse traité par le chromate de potassium, abandonne des lamelles jaune d'or de *chromate* $C^8H^9Az^5 \cdot CrO^4H^2$ très peu soluble dans l'eau froide.

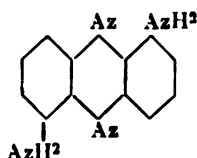
On obtient de même un *ferrocyanate acide*



très peu soluble dans l'eau et cristallisé.

La purification de la base à l'état de nitrate étant assez laborieuse, l'auteur a songé à passer par la combinaison cuprique, comme l'on fait pour les autres biguanides.

En traitant la solution aqueuse de chlorhydrate de phénylène-diamine et de dicyanodiamide par de l'oxyde de cuivre, fraîchement précipité, on remarque qu'il se dissout tandis que la liqueur se colore en brun; il se dépose peu à peu des aiguilles rouges qui sont, non pas la combinaison cuprique cherchée, mais la *diamidophénazine*



qui prend naissance par oxydation de l'o.-diamine.

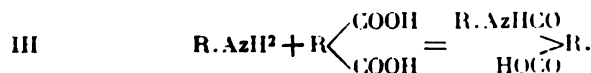
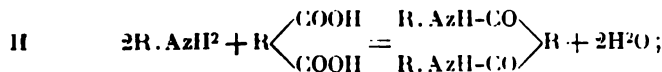
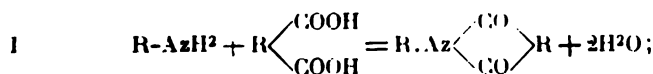
Si une fois la phénylènebiguanide faite on tente de préparer sa combinaison cuprique, on obtient un précipité floconneux vert, puis au bout de quelques temps des cristaux presque noirs qui n'ont pu être purifiés.

On a, en revanche, pu préparer une *combinaison cobaltique* $(C^6H^6Az^3)^3Co \cdot 31/2H^2O$ cristallisée en petites tables d'un rouge grenat, peu soluble dans l'eau chaude, solubles dans les acides et une *combinaison nickелеuse* $(C^6H^6Az^3)^2Ni$ en petites aiguilles de couleur chocolat.

L. BOUVEAULT.

Sur quelques dérivés du p.-aminophénol; V. WIRTHS (*Arch. d. Pharm.*, t. 234, p. 620; 20.11.96). — Ces composés doivent à leur action physiologique un intérêt particulier. Ceux que l'auteur décrit ont été obtenus par l'introduction de radicaux d'acides bibasiques dans le p.-aminophénol, la p.-anisidine et la p.-phénétidine.

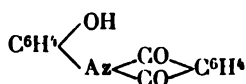
Les radicaux d'acides bibasiques peuvent s'introduire dans le groupement amine primaire de plusieurs façons :



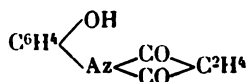
On aura donc, suivant les conditions, la réaction I qui donnera un imide substitué, la réaction II qui fournira un diamide, ou la réaction III qui donnera naissance à un acide aminé.

Dans les recherches de l'auteur, l'emploi des anhydrides phtalique et succinique, ainsi que des éthers éthyliques des acides oxalique et tartrique, n'a donné que les produits des réactions figurées par les deux premières équations.

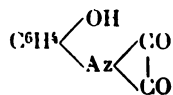
L'opération se fait en fondant ensemble l'anhydride et le dérivé aminé. Après refroidissement, on enlève l'excès de l'un ou de l'autre par l'acide chlorhydrique étendu et chaud. Le produit formé est purifié par cristallisation dans l'eau chaude. Le rendement atteint 80 0/0 de la théorie. Le dérivé phtalique



fond à 287°; le dérivé succinique



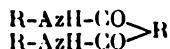
fond à 270°. En faisant réagir l'oxamide ou même l'acide oxalique anhydre, on obtient le dérivé



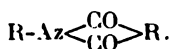
qui se sublime en se décomposant à une température élevée.

Si l'on effectue la même réaction avec les éthers, il faut opérer en tubes scellés, à 160°, pendant une heure.

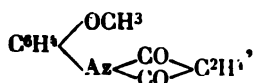
Il se forme des composés analogues avec la p.-anisidine et la p.-phénétidine. L'opération peut se faire, comme dans les cas précédents, par fusion des substances mélangées ou, mieux, en tubes scellés à 150-160°. Elle dure une heure et demie, dans ce dernier cas, et donne un rendement théorique. Les produits formés répondent à la formule :



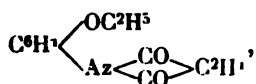
ou, si l'on élève la température de la réaction, à la formule :



La succinyl-p.-anisidine



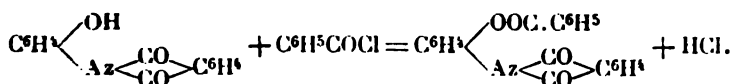
fond à 162°; la succinyl-p.-phénétidine



fond à 158°. L'auteur a préparé une série d'autres composés analogues.

Il a réussi à introduire des radicaux acides dans le groupement phénolique OH des dérivés précédents.

Le phthalyl-p.-aminophénol réagit ainsi sur les chlorures d'acides. Le chlorure de benzoyle donne la réaction :



Ce dérivé benzoïque fond à 256°; le butyrate fond à 156°, le propionate à 158°, l'acétate à 226°.

Le succinyl-p.-aminophénol réagit d'une façon analogue sur les chlorures d'acides.

A. DESGREZ.

Sur le sulfure d'amidodiphényle(II); R. NIETZKI et H. BÖTHOF [*D. ch. G.*, t. 29, p. 2774 (14.12.96); voir *Bull.* t. 14, p. 224]. — Les auteurs ont montré précédemment qu'en faisant réagir le sulfure de sodium sur le p.-nitrochlorobenzène, il se formait un sulfure de dinitrodiphényle qui se transforme, par réduction, en thioaniline de Merz et Weith.

Ils ont essayé de préparer d'autres isomères d'une manière analogue, mais ils ont constaté que la réaction ne se passait semblablement qu'avec les dérivés diortho, tandis que, par l'action du sulfure de sodium sur le m.-nitrochlorobenzène, il y a réduction et il se forme le dichlorazoxybenzène découvert par Laubenheimer.

Le sulfure de diortho-dinitrodiphényle ($\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}^4\text{S}$) qu'on obtient en introduisant peu à peu une solution aqueuse de sulfure de sodium dans une solution alcoolique d'o.-nitrochlorobenzène cristallise en feuillets brillants jaune d'or, fusibles à 122-123°. Il fournit, par réduction en solution acétique au moyen du zinc en poudre, l'o.-thioaniline qui cristallise dans l'eau en aiguilles incol-

lores, fusibles à 85-86° dont le *dérivé diacétylé* fond à 160° et le *dérivé dibenzoylé* à 162-163°.

K. A. Hoffmann a décrit une nouvelle thioaniline fusible à 85°.5 qu'il considère comme une base para, dont le *dérivé acétylé* fond à 185° et le *dérivé benzoylé* à 234°; les auteurs, en répétant les recherches d'Hoffmann, ont trouvé des points de fusion un peu différents, soit 80° pour la base, 180 et 255° pour les dérivés acétylé et benzoylé. La base d'Hoffmann est, en tout cas, différente de l'o.-thioaniline décrite dans le présent mémoire et, comme le thioaniline de Merz et Weith est, d'après les recherches précédentes des auteurs, un *dérivé dipara*, on peut admettre que si la thioaniline d'Hoffmann n'est pas constituée par un mélange de bases difficiles à séparer, elle ne peut être qu'un *dérivé ortho-para*. F. REVERDIN.

Action du bromure de soufre sur les amines aromatiques;

A. EDINGER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 34, p. 355). — On a vu que le dichloruré de soufre se comportait vis-à-vis de la quinoléine, comme un mélange de protochlorure S^2Cl^2 et de chlore; l'affinité du brome pour le soufre étant plus faible que celle du chlore, le bromure de soufre S^2Br^2 agissant à son point d'ébullition sur la quinoléine, agit exactement comme un mélange de brome et de soufre.

L'auteur a, en effet, obtenu les mêmes résultats en traitant la quinoléine par le bromure de soufre pur, et en chauffant à 280° en tube scellé un mélange de quinoléine, de soufre et de brome.

Dans les deux cas, il se fait avec un rendement de plus de 500 0 le bromhydrate de β -bromoquinoléine, accompagné d'une notable quantité d'une tribromoquinoléine.

La β -bromoquinoléine est identique à celle déjà préparée par Claus et Collischonn; son *chlorhydrate* est bien cristallisé et aisément sublimable, son *chromate* fond à 144-145°, son *picrate* forme des aiguilles jaunes fondant à 190°; son *chloroplatinate* a pour formule $(C^9H^6Br.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$.

La *tribromoquinoléine* ne possède presque plus de propriétés basiques, elle ne se combine pas à l'iodure de méthyle et forme de belles aiguilles qui fondent à 166° en se sublimant. L. BOUVEAULT.

Sur la ditolylimide; Hermann SEYBERTH (*D. Ch. G.*, t. 29, p. 2594). — L'auteur a constaté dans une cornue en fer qui avait servi à purifier de l'o.-toluidine la présence d'un composé qu'il a soumis à l'analyse et qu'il a reconnu être constitué par de la *dito-*

lylimide $\begin{matrix} \text{CH}_3.\text{C}^6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3.\text{C}^6\text{H}_5 \end{matrix} \rangle \text{AzH}$, laquelle cristallise dans l'alcool et fond à 183-184°. Cette substance se présente sous la forme de feuillets à reflets jaune vert, solubles dans l'alcool chaud avec une fluorescence verte. Elle fournit avec l'acide oxalique la réaction du carbazol et distille à 364°.

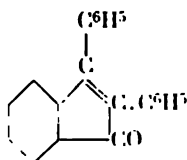
La ditolylimide doit prendre naissance par la réunion de 2 molécules d'o.-toluidine avec élimination d'ammoniaque et d'hydrogène; en effet, lorsqu'on dirige la toluidine à travers un tube chauffé au rouge et qu'on condense les vapeurs, on retrouve parmi les produits de la distillation, outre de l'o.-toluidine non attaquée, de l'ammoniaque et de la ditolylimide avec toutes les propriétés indiquées ci-dessus.

F. REVERDIN.

Sur la diphenylindone; Adolf DAHL (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2839).

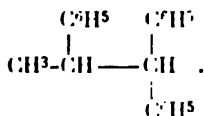
— MM. Heyl et V. Meyer ont obtenu un mélange de diphenylindone et de triphénylacrylate de méthyle en faisant réagir la dichlorobenzophénone $\text{C}^6\text{H}_5.\text{CCl}_2.\text{C}^6\text{H}_5$ sur le phénylacétate de méthyle (*D. ch. G.*, t. 28, p. 2776).

La diphenylindone



cristallise en beaux prismes rouges.

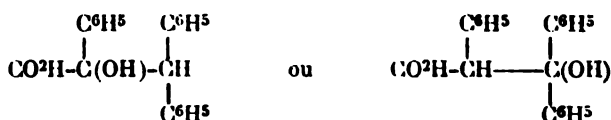
Lorsqu'on la chauffe en tube scellé à 150-160°, avec un poids égal d'acide iodhydrique et une petite quantité de phosphore rouge, pendant cinq ou six heures, on la transforme en une masse blanche amorphe, soluble dans l'éther et dans la plupart des dissolvants organiques, insoluble dans l'eau, et qui distille à 365°. Cette substance est constituée par du *triphénylpropane*



Elle ne fixe pas le brome et ne décolore pas le permanganate; on ne peut pas davantage la transformer en diphenylindone même par une oxydation énergique. L'analyse fournit d'ailleurs des chiffres qui correspondent tout à fait à la formule ci-dessus. Il n'a

pas été possible d'obtenir des dérivés cristallisés du triphénylpropane.

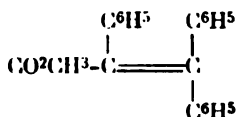
Lorsqu'on fond la diphénylindone (1 p.) avec de la potasse caustique (3-4 p.) et quelques gouttes d'eau, on obtient de l'acide triphényllactique



qu'on purifie en le dissolvant dans du carbonate d'ammonium et en le reprécipitant après filtration par l'acide chlorhydrique.

L'acide triphényllactique cristallise en cubes blancs fusibles à 189°, solubles dans l'eau et dans l'acide acétique.

Le triphénylacrylate de méthyle



a été obtenu comme produit accessoire dans la préparation de la diphénylindone. Il cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 136°, solubles dans la ligroïne.

Le triphénylacrylate de baryum se présente sous forme de petites aiguilles solubles dans l'eau.

P. PREUNDLER.

L'acide phtalique existe-t-il sous deux modifications?
C. GRAEBE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2802; 14.12.96). — W.-T.-H. Howe a émis récemment (*Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 390) l'opinion que l'acide phtalique existerait sous deux modifications, l'une α fusible à 203°, l'autre β fusible à 184°, ce qui ramène la question souvent discutée de l'isomérisie des dérivés 1.2 et 1.6 du benzène à laquelle cet auteur croit pouvoir répondre affirmativement.

L'auteur a répété les expériences de Howe et il n'a jamais pu constater la présence des deux modifications en question; confirmant ce qu'il a déjà fait remarquer antrefois, il a de nouveau constaté que l'acide phtalique présente des points de fusion très variables, 180 à 200°, suivant les conditions dans lesquelles on les détermine, mais les acides phtaliques préparés par les différentes méthodes de Howe, chauffés dans le même bain, se transformaient toujours à la même température en anhydride et ne présentaient

pas non plus les différences de solubilité dans l'alcool absolu observées par Howe.

Enfin, Howe avait remarqué que les sels de ses acides α et β avec les bases organique, présentaient des propriétés différentes, l'auteur du présent mémoire n'a pas pu non plus constater cette différence; les résultats analytiques qu'il a obtenus sont aussi différents de ceux indiqués par Howe, et, tandis que celui-ci obtient, en mélangeant des solutions alcooliques d'acide phtalique avec 2 molécules d'aniline, d' α -naphtylamine ou de quinoléine, des sels neutres, l'auteur a toujours obtenu des combinaisons renfermant pour 1 molécule d'acide phtalique, 1 molécule des bases ci-dessus. Il décrit les sels acides en question avec les données analytiques à leur sujet.

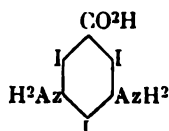
Enfin, d'après Howe, l'acide β -phtalique se réduirait différemment que l'acide α , tandis que ce dernier fournirait l'acide Δ 3.5 dihydro-phtalique décrit par A. Baeyer et ne réduisant pas à froid une solution ammoniacale d'argent, l'acide β fournirait un acide dihydro-phtalique, réduisant à froid la solution d'argent. L'auteur n'a pas pu constater non plus cette différence, les divers acides obtenus par réduction correspondent tous, par leurs propriétés, à l'acide Δ -3.5-dihydro-phtalique; ils ne réduisent pas à froid, mais bien à chaud la solution d'argent.

En présence de ces faits, l'auteur a cherché à s'expliquer d'où pouvaient provenir les observations de Howe; il a recherché quelles pourraient être les impuretés accompagnant l'acide phtalique et l'examen d'une série d'échantillons d'anhydride phtalique, tel qu'on le trouve dans le commerce, lui a montré que cet acide peut être considéré comme chimiquement pur; l'acide phtalique brut qu'on prépare à la « Badische Anilin und Soda fabrik » depuis 1880 par oxydation directe du naphthalène ne renferme même que fort peu de substance volatile avec la vapeur d'eau, consistant principalement en naphoquinone, fusible à 125°.

L'auteur ne peut donc expliquer les observations de Howe, qu'en supposant que son anhydride phtalique renfermait une impureté accidentelle. L'acide β préparé par la seconde de ses méthodes, en chauffant plusieurs heures l'acide phtalique avec de la lessive de soude à 30 0/0, pourrait renfermer de l'acide benzoïque; en effet, si l'on n'a pas soin d'éviter, par addition ménagée d'eau ou par l'emploi d'un cohobateur, que le produit de la réaction ne sèche, il se forme de l'acide benzoïque. La transformation de l'acide phtalique en acide benzoïque commence à environ 250° et, si la température est portée au-dessus de 300°, il se forme en quantité.

F. REVERDIN.

Sur les propriétés chimiques et sur l'oxydation de l'acide tétraiodotéréphthalique et sur l'acide triiododiamidobenzoïque: Jacob LUTJENS (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2833). — L'acide triiododiamidobenzoïque



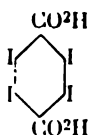
s'obtient en traitant une solution d'acide m.-diamidobenzoïque (10 p.) dans de l'acide sulfurique dilué, par une dissolution d'iode (9 p.) et d'acide iodique (3 p.) dans la quantité de soude diluée exactement nécessaire pour obtenir une liqueur incolore.

L'acide triiododiamidobenzoïque se dépose sous forme d'une poudre brune qu'on dissout dans l'ammoniaque, qu'on reprecipite par l'acide sulfureux et qu'on fait recristalliser dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi des aiguilles blanches qui se résinifient au bout d'un certain temps.

Le sel d'argent répond à la formule $C^6(AzH^2)_2I^3CO^2Ag$.

Il est impossible d'éliminer les groupements amidés de cet acide.

L'acide tétraiodotéréphthalique



a été décrit par M. Rupp (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1625) qui en a préparé également le sel d'argent.

L'auteur a obtenu les sels alcalino-terreux de cet acide en chauffant celui-ci avec les carbonates correspondants.

Le sel de calcium $C^6I_4(CO^2)_2Ca + 2H^2O$ est assez soluble dans l'eau, de même que celui de strontium qui cristallise avec 8 molécules d'eau. Le sel de baryum $C^6I_4(CO^2)_2Ba + 4H^2O$, celui de magnésium $C^6I_4(CO^2)_2Mg + 6H^2O$ et celui de cadmium $C^6I_4(CO^2)_2Cd + 4H^2O$ sont très solubles dans l'eau.

Le sel de cuivre $C^6I_4(CO^2)_2Cu + 3H^2O$ s'obtient à l'état cristallisé en traitant une solution ammoniacale de l'acide par le sulfate de cuivre. Il est peu soluble dans l'eau.

Les éthers de l'acide tétraiodotéréphthalique ont été préparés en chauffant le sel d'argent avec les iodures alcooliques et en épousant le produit de la réaction par le xylène.

L'éther diméthylque $\text{C}^6\text{H}_4(\text{CO}^2\text{CH}_3)_2$ cristallise en prismes blancs, fusibles à $310-312^\circ$; l'éther éthylique fond à $262,5$ et l'éther propylique à 239° .

Le chlorure de l'acide tétraiodotéréphthalique s'obtient en chauffant en vase clos, à 135° , pendant trois heures, un mélange d'acide tétraiodophtalique (12 p.), de perchlorure de phosphore (14 p.) et d'oxychlorure de phosphore (10 p.). Le produit de la réaction est débarrassé de l'oxychlorure par distillation, lavé à l'eau et recristallisé dans le chloroforme.

Le chlorure pur fond à 279° . De même que les chlorures de constitution analogue, il n'est attaqué que très lentement par l'eau et par les alcalis bouillants, même à 150° , sous pression.

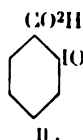
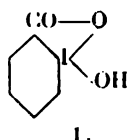
Le but de ces recherches était de préparer les dérivés iodés des acides aromatiques renfermant le groupement



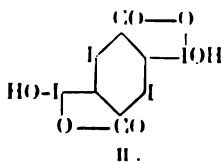
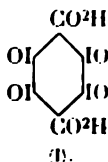
Ni l'acide diiodobenzoïque de M. Boos, ni l'acide triiododiamidobenzoïque ne se prêtent à ces expériences.

On obtient par contre un *acide diidosodiiodotéréphthalique* en chauffant à 100° , pendant une heure, un mélange d'acide tétraiodotéréphthalique et d'acide azotique, de densité 1,5.

Ce résultat démontre d'une façon précise que les acides iodés possèdent la constitution I et non la constitution II :



Sans cela, on aurait obtenu, à partir de l'acide tétraiodophtalique, un *acide tétraiodosophtalique* (I) et non pas un *acide diiodosé* (II)



L'acide diidosodiiodophtalique se présente sous forme d'une

poudre jaune citron qui réagit nettement sur l'iodure de potassium et qui se dissout facilement dans la soude en formant un *sel* de potassium soluble dans l'eau, et peu soluble dans la soude caustique.

L'acide diiodosodiiodotéréphthalique est un acide faible, car ses sels sont décomposés par l'acide carbonique ; il n'a pas pu être transformé en un acide iodylé.

P. FREUNDLER.

Sur l' α -méthylphtalide et l'acide o.-éthylbenzoïque ; G. GIEBE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2533). — Ces deux composés n'étant que peu connus jusqu'ici, l'auteur les a étudiés à nouveau.

Pour préparer l' α -méthylphtalide $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH(CH_3) \\ \diagdown CO \end{matrix} O$ on dissout

80 grammes d'acide phtalylacétique brut dans la lessive de soude, on filtre et la solution acidifiée est soumise à l'ébullition qui provoque le dégagement de CO_2 et la transformation en acide acétophénone-o.-carbonique. Celui-ci après dissolution dans la soude est additionné peu à peu de 1/2 kilogramme d'amalgame de sodium à 80/0 à la température ordinaire. Il n'y a plus qu'à acidifier la liqueur et à épuiser à l'éther. L' α -méthylphtalide bout à 275° ($H = 761^{mm}$).

Gabriel et Michael avaient obtenu autrefois (*D. ch. G.*, t. 10, p. 2206) l'acide o.-éthylbenzoïque en réduisant par l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, l'acide acétophénone carbonique en tube scellé à 150° . On a de bien meilleurs résultats en partant de l' α -méthylphtalide. On peut même opérer à la pression ordinaire en chauffant au réfrigérant à reflux pendant soixante heures 20 grammes de méthylphtalide, 2,5 de phosphore blanc et 35 parties d'acide iodhydrique bouillant à 127° .

On maintient la température du bain d'huile vers 137° au moyen d'un régulateur. Lorsque la réaction est terminée on élimine l'iode par un peu d'acide sulfureux et après addition d'eau on essore la masse cristalline. L'acide est redissous dans l'ammoniaque et précipité par l'acide chlorhydrique. À l'état de pureté il fond à 68° et bout à 259° ($H = 760^{mm}$).

Cet acide est volatil dans un courant de vapeur, soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante, très peu soluble dans l'eau froide.

Le *sel* de calcium cristallise avec $3H_2O$, celui de baryum est incristallisable. L'éther éthylique bout à 231° ($H = 763^{mm}$), le chlorure d'acide à 219° ($H = 744^{mm}$). Celui-ci traité par une solution assez

concentrée d'ammoniaque se transforme en *amide* fusible à 151-153°, avec l'urée il donne une uréide qui fond à 197-198°.

L'*o*-éthylbenzonitrile s'obtient soit par l'action de l'anhydride phosphorique sur l'amide, soit en chauffant l'acide à 200° avec du sulfocyanure de plomb jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré. Il bout à 212°. Traité par le sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique il donne l'*o*-éthylthiobenzamide qui fond à 78-79°.

L'acide éthylbenzoïque traité à froid par l'acide nitrique concentré et l'acide sulfurique donne les deux acides nitrés 1.2.4 et 1.2.5 qui fondent respectivement à 126° et 164° et sont réduits par l'étain et l'acide chlorhydrique en dérivés amidés correspondants.

L'acide *o*-éthylbenzoïque soumis pendant longtemps à l'action du chlore vers 200° se transforme en *tétrachlorométhylphthalide*.

Dérivés du méthylphthalide. — Le méthylphthalide n'est autre chose que l'anhydride d'un acide oxyéthylbenzoïque. Cet acide peut être obtenu à l'état cristallisé en décomposant à la température de 0° une solution alcaline de méthylphthalide par l'acide chlorhydrique étendu. Toutefois cet acide perd rapidement de l'eau pour régénérer le méthylphthalide en se liquéfiant.

Tandis que le phthalide réagit aisément avec le cyanure de potassium, le brome, l'ammoniaque en donnant divers composés déjà décrits, le méthylphthalide est à peu près sans action sur ces divers réactifs.

Le chlore le transforme cependant en un dérivé tétrachloré de formule $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CCl_2CCl_2 \\ > O \\ \diagdown CO \end{matrix}$ qui fond à 90-91° et est identique avec le produit de l'action du chlore sur l'acide *o*-éthylbenzoïque.

Par l'acide nitrique fumant il donne un méthylnitrophthalide 1.2.4 fondant à 104° que l'acide iodhydrique et le phosphore convertissent en acide amidoéthylbenzoïque obtenu plus haut.

On obtient le dérivé amidé directement par réduction du nitrométhylphthalide au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Ce composé fond à 126-127°. Il donne un chlorhydrate peu soluble dans l'eau.

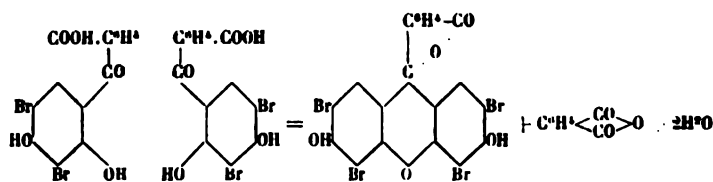
O. SAINT-PIERRE.

Recherches dans le groupe des phthaléines (II); RICHARD et Heinrich MEYER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2623; voir *Ber.*, t. 28, p. 2959). — Heller a déterminé précédemment la position d'un des hydroxyles dans la fluorescéine; peu après les auteurs ont pu prouver la formule symétrique *p-p* de ce même composé, formule

qui avait du reste été admise jusqu'ici, ils décrivent aujourd'hui les recherches faites à ce sujet.

On sait que la fluorescéine se décompose, sous l'action de la potasse en fusion, en résorcine et acide dioxycarbonylbenzoïque; Baeyer a trouvé que cet acide, chauffé au-dessus de son point de fusion, fournit de la fluorescéine en éliminant de l'anhydride phthalique. Dans cette réaction, on peut admettre qu'une molécule d'acide dioxycarbonylbenzoïque se décompose en résorcine et acide phthalique, puis qu'une seconde molécule de l'acide se combine à la résorcine formée; comme, dans ce cas, la combinaison peut se faire en *o-p* relativement aux deux hydroxyles ou entre les deux hydroxyles, on ne peut pas en tirer une conclusion au point de vue de la constitution de la fluorescéine.

Si l'on part de l'acide dibromodioxycarbonylbenzoïque dans lequel Heller a déterminé la position des groupes OH.Br.OH.Br 1.2.3.4, la question est différente, car si cet acide donne de l'éosine, la constitution symétrique de cette matière colorante serait prouvée et, par suite, celle de la fluorescéine aussi :



L'expérience a confirmé que tel était en réalité le cas. Les auteurs ont préparé l'acide dibromodioxycarbonylbenzoïque en chauffant à 140° une solution d'éosinate de potassium dans le double de son poids de lessive de soude à 50 0 0; cet acide cristallise dans l'acide acétique et fond à 224°. Lorsqu'on le chauffe à 230-240°, il se décompose déjà en donnant de l'anhydride phthalique et des matières colorantes du genre de l'éosine, mais la réaction est plus nette si l'on a soin d'opérer la fusion en présence d'hydrogène, d'ajouter au produit de la fusion du chlorure de zinc et de chauffer à 235-240° pendant vingt minutes. On obtient alors de l'éosine absolument identique par toutes ses propriétés à l'éosine ordinaire, et il se forme en même temps un produit d'oxydation rouge que les réducteurs ramènent, comme l'éosine elle-même, à l'état de fluorescéine, laquelle, sous l'action de l'air ou des agents oxydants, se transforme en fluorescéine.

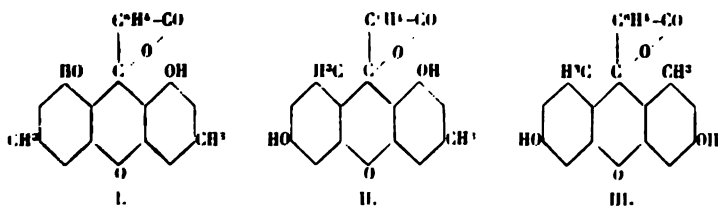
On obtient dans cette réaction en produit brut (éosine et produit d'oxydation) 87 0 0.

F. REVERDIN.

Recherches dans le groupe des phtaléines (III); RICHARD et Heinrich MEYER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2627). — *Sur les phtaléines de Forcine.* — Les auteurs ont expliqué dans leurs recherches sur l'hydroquinonephthaléine (*Ber.*, t. 28, p. 2059) pourquoi ce composé se distinguait à un si haut degré, par ses propriétés, de son isomère la fluorescéine. Ils avaient annoncé qu'ils se proposaient d'étudier de même l'orcine-phthaléine et communiquent aujourd'hui le résultat de leurs recherches à ce sujet.

L'orcine-phthaléine, qui a déjà été préparée par E. Fischer, se distingue déjà de la fluorescéine par son mode de formation, on doit pour la produire faire usage d'un agent de condensation, mais elle en diffère aussi par ses propriétés; elle se dissout, en effet, dans les alcalis avec une couleur rouge cramoisi dépourvue de fluorescence, elle se rapproche donc davantage par son mode de formation et par ses propriétés de la phénolphthaléine que de la fluorescéine.

Les auteurs sont partis de cette idée, qu'ils ont déjà appliquée dans leurs précédentes recherches, que, si l'orcine-phthaléine renferme, comme la fluorescéine, une chaîne pyronique ou xanthonique, elle doit fournir par benzoïlation en solution alcaline un dibenzoate; si, au contraire, la chaîne anhydridique est de constitution moins stable, elle doit fournir, par suite de la formation de deux groupes hydroxyliques, un tétrabenzoate. L'expérience a montré qu'il se formait un dibenzoate, mais en cherchant à isoler le composé en question, les auteurs ont constaté la présence de deux autres substances, dont l'une fournit par saponification avec la potasse alcoolique une solution rouge cerise et l'autre une solution à fluorescence verte. Cela fit supposer que l'orcine-phthaléine brute est constituée par un mélange des trois composés suivants isomères de structure :



Les recherches dont nous allons rendre compte ont montré que cette supposition était exacte et que le composé fluorescent, véritable homofluorescéine, possède la formule de constitution III, elle donne avec le brome une éosine; il reste à déterminer à la-

quelle des formules I et II correspondent les deux autres composés.

Pour distinguer ces trois isomères, les auteurs désignent par la lettre α l'orcine-phtaléine de Fischer, qui se dissout dans les alcalis en rouge cramoisi; par β celle qui s'y dissout en rouge cerise et par γ la modification fluorescente.

Lorsqu'on emploie comme agents de condensation l'acide sulfurique, le chlorure de zinc, le tétrachlorure d'étain, le pentoxyde de phosphore ou le perchlorure de fer, les modifications α et β se forment à peu près en quantité égale, la modification γ en petite quantité. On augmente le rendement en dérivé γ en ayant recours à l'acide phosphorique vitreux.

Les trois isomères peuvent être séparés les uns des autres en mettant à profit leurs différentes solubilités dans les alcalis; l' α est soluble seulement dans la lessive de potasse, mais non dans l'ammoniaque ou les carbonates alcalins; la β se dissout facilement dans ces derniers, mais pas dans le sesquicarbonate d'ammoniaque; la γ , enfin, forme déjà avec les vapeurs ammoniacales un sel d'ammoniaque facilement soluble dans l'eau.

Étant donnés ces faits, les auteurs se sont demandé si la formation de la fluorescéine n'était pas aussi accompagnée de celle des deux résorcines-phtaléines possibles, leurs recherches ne leur ont pas fourni jusqu'ici des données à l'appui de cette hypothèse.

L'orcine-phthaléine brute a été préparée d'après les indications de E. Fischer, cependant le rendement est meilleur lorsqu'on emploie comme agent de condensation le pentoxyde de phosphore à la place d'acide sulfurique. Après avoir subi une première purification par dissolution dans la lessive de soude et précipitation par l'acide sulfurique étendu, le produit, séché à 120°, est soumis pendant quelques heures à des vapeurs ammoniacales, puis traité par l'eau qui s'empare de la modification γ dont on enlève les dernières traces au moyen d'une solution étendue (1 : 15) de sesquicarbonate d'ammoniaque, le résidu est ensuite traité par une solution de carbonate de soude froide qui dissout toute la β -orcine-phthaléine et il reste finalement la modification α à l'état pur.

L' α -orcine-phthaléine cristallise dans l'acide acétique en cristaux incolores; la lessive de potasse et celle de soude la dissolvent facilement avec une couleur rouge bleu; l'ammoniaque la dissout peu à froid, le carbonate de soude assez difficilement à chaud; ces dernières solutions sont décolorées en les agitant avec de l'éther qui s'empare de la phthaléine.

En mélangeant une solution alcoolique de la phthaléine avec de

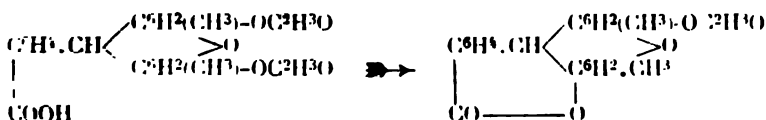
la potasse alcoolique, on obtient un sel bleu de potassium insoluble dans l'alcool.

Le *dibenzoate d' α -orcine-phtaléine*, qui se forme en solution alcaline par la méthode de Baumann-Schotten est en cristaux incolores fusibles à 284-285°. Il est facilement soluble dans le benzène chaud, dans le chloroforme, insoluble dans la ligroïne; la potasse alcoolique le saponifie à l'ébullition.

La *tétrabromo- α -orcine-phthaléine*, préparée par l'action du brome sur la phthaléine en présence d'acide acétique, cristallise dans le nitrobenzène en prismes jaunâtres; elle se dissout dans la lessive de soude en violet passant au bleu pur sous l'action de la chaleur.

En chauffant pendant quelques heures au bain-marie une solution alcaline de la phthaléine avec du zinc en poudre, les auteurs ont obtenu la phthaline correspondante, qui fond à 256° en un liquide clair et se transforme de nouveau en phthaléine. La phthaline chauffée deux heures avec de l'anhydride acétique fournit, après purification, un composé cristallisant en rhomboédres fusibles à 219° correspondant d'après les analyses à la formule $C^{16}H^{16}O^5$.

Cette substance est insoluble dans les alcalis; la potasse alcoolique la saponifie à l'ébullition pour donner de la phthaline. On peut admettre, d'après les résultats obtenus à l'analyse, qu'il se forme en premier lieu un diacétate normal de phthaline, lequel éliminerait ensuite une molécule d'acide acétique formée aux dépens du groupe carboxyle et du groupe acétoxylo.



On pourrait aussi admettre pour cette combinaison un poids moléculaire double et la condensation entre les deux groupes carboxyles de l'acide phthalique et deux des hydroxyloes des résidus de l'orcine, mais une substance ainsi constituée aurait sans doute un point de fusion plus élevé.

β -Orcine-phthaléine. — La β -orcine-phthaléine se trouve dans la solution colorée en rouge cerise, qu'on obtient avec le carbonate de soude après élimination de la plus grande partie de la modification γ .

La β -orcine-phthaléine cristallise soit en aiguilles, soit en gros feuillets hexagonaux; elle retient énergiquement 13 de molécule d'eau, en sorte que le résultat des analyses correspond à la formule $C^{22}H^{16}O^5 + 13H^2O$; elle ne présente pas de point de fusion;

elle est facilement soluble dans l'alcool et l'éther acétique avec une coloration brune, difficilement soluble dans l'eau chaude, le benzène et l'acide acétique cristallisable. Elle donne avec l'acide chlorhydrique fumant, de même que la modification α , un produit d'addition insoluble dans l'acide chlorhydrique.

La phthaline correspondante cristallise dans le benzène où elle est soluble à chaud; les alcalis la dissolvent incolore et les oxydants la transforment de nouveau en phthaléine.

En chauffant la β -orcine-phthaléine avec de l'anhydride acétique en excès et de l'acétate de sodium, on obtient un *diacétate* $C^{22}H^{14}O^3(C^2H^3O)^2$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunâtres, fusibles à 227-228°. Ce composé est facilement soluble dans le benzène, difficilement soluble dans l'alcool bouillant et dans la ligroïne; la potasse alcoolique le saponifie facilement à une douce chaleur.

Le *dibenzoate* fond à 244-245°, les alcalis ainsi que l'acide sulfurique concentré le saponifient.

La *tétrabromo- β -orcine-phthaléine* cristallise après purification dans le nitrobenzène en feuillets incolores; les alcalis caustiques et les carbonates alcalins la dissolvent avec une coloration noir verdâtre qui paraît rouge sale à une forte dilution. Ce composé n'a aucun caractère de matière colorante; les vapeurs ammoniacales sont sans aucune influence sur lui; ce qui permet dans un mélange de le séparer facilement des modifications β et γ tétrabromées.

L'ébullition avec de la potasse alcoolique et du zinc en poudre transforme la tétrabromo- β -orcine-phthaléine avec élimination de brome et hydrogénation en β -orcine-phthaléine.

γ -Orcine-phthaléine. — Elle se présente, après purification, soit sous la forme de gros prismes légèrement jaunes, soit sous celle de cristaux foncés de couleur orange. Elle est facilement soluble dans l'alcool et l'acide acétique avec une couleur brune. La γ -orcine-phthaléine présente la plus grande analogie avec la fluorescéine; précipitée à l'état amorphe, elle est jaune et se dissout dans les alcalis, l'ammoniaque et les carbonates avec une coloration brune et une fluorescence verte, fluorescence qui est fortement exaltée par une addition d'alcool; elle teint la soie en jaune; la solution de son sel de soude est fluorescente et n'est pas décolorée par agitation avec de l'éther; elle forme facilement avec l'ammoniaque un sel qui élimine l'ammoniaque lorsqu'on l'abandonne longtemps à l'air libre.

En faisant bouillir la γ -phthaléine avec l'anhydride acétique, on obtient un *diacétate*, fusible à 207-208°, qui se présente sous la

forme de prismes incolores, difficilement solubles dans l'alcool et la ligroïne, facilement solubles dans le benzène. La lessive de soude, en solution alcoolique étendue d'eau, le saponifie peu à peu à froid, immédiatement à chaud.

La *tétrabromo-γ-orcine-phthaléine* cristallise dans le nitrobenzène dans lequel elle se dissout à chaud, en prismes de couleur brunnâtre.

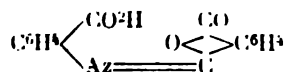
Cette homoéosine se dissout difficilement dans la plupart des dissolvants, on peut cependant l'obtenir en petite quantité en aiguilles en ajoutant de l'eau à sa dissolution dans l'alcool bouillant. Elle se dissout dans les alcalis et dans les carbonates alcalins avec la couleur rouge intense de l'éosine, et donne sur la soie la nuance un peu affaiblie de cette matière colorante. En la faisant bouillir avec de la lessive de soude concentrée, on obtient d'abord une coloration bleu foncé, puis elle se décompose bientôt pour donner un composé bromé, soluble dans l'eau, possédant l'odeur du bromophénol, de la même manière sans doute que l'éosine se décompose en dibromorésorcine et acide dibromodioxylbenzoïque.

L'homoéosine en question se comporte envers l'amalgame de sodium et l'eau exactement de la même manière que l'éosine; par une action prolongée, on obtient une solution incolore qu'une goutte de solution de permanganate de potassium colore en brun accompagné d'une fluorescence vert foncé. Ce dérivé bromé est donc de même que l'éosine en même temps privé de son brome et réduit en phthaline par l'action de l'hydrogène naissant en solution alcaline.

F. REVERDIN.

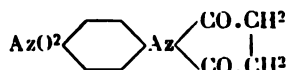
Action du chlorure de phtalyle et du chlorure de succinyle sur les combinaisons $R.AzH^2$; Br. PAWLEWSKI (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2679; 14.12.96). — L'auteur a déjà montré que le chlorure de phtalyle était susceptible de substituer les deux atomes d'hydrogène des nitranilines; il a étendu ses recherches à d'autres composés amidés.

En chauffant l'acide *o*-amidobenzoïque avec du chlorure de phtalyle, il a obtenu l'acide *phtalanile-o-carbonique*



qui se présente après purification et cristallisation dans l'acide acétique cristallisable sous la forme d'une poudre blanche, fusible à 241-242° en se décomposant.

Il a aussi préparé le *succinyl-p.-nitranilo*



en chauffant le chlorure de succinyle avec la *p.-nitraniline*; ce composé, après purification au moyen de la ligroïne et de l'alcool et cristallisation dans l'acide acétique, fond à 175° et constitue une poudre jaunâtre.

F. REVERDIN.

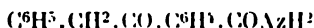
Sur la base colorée (C¹⁵H¹¹Az) x dérivée de la benzylphthalimidine; S. GABRIEL et R. STELZNER (D. ch. G., t. 29, p. 2743; 14.12.96. — L'un des auteurs a décrit il y a quelques années une base, rouge cinabre (C¹⁵H¹¹Az) x qui prend naissance par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur la benzylphthalimidine.

D'après les nouvelles recherches, cette base se forme sans que le groupe phénylène ni le groupe phényle de la benzylphthalimidine C⁶H⁵ <— CH(CH².C⁶H⁵) —> AzH soient attaqués, car on retrouve dans les produits de la réaction de l'acide nitrique ou du chlore sur la dite base les groupes en question. L'acide nitrique fournit une

nitrobenzalphthalimidine C⁶H⁵ <— C = C(AzO²).C⁶H⁵ —> COAzH fusible à 190° et

le chlore, un dérivé fusible à 197° correspondant à la formule C¹⁵H¹¹AzCl²O².

Comme la base colorée avait été préparée au moyen de la benzylphthalimidine et que cette dernière dérive, par réduction et élimination d'eau, de l'amide de l'acide α-désoxybenzoïne-carbonique



les auteurs ont cherché à préparer ce même dérivé chloré par l'action du chlore sur l'amide en question et ils l'ont en effet obtenu en saturant une solution acétique de l'amide par le chlore et laissant en contact pendant la nuit.

L'examen du composé chloré ainsi préparé a montré qu'il était constitué par l'amide de l'acide β-dichloro-α-désoxybenzoïne-carbonique C⁶H⁵ <— COCCl².C⁶H⁵ —> COAzH² dans laquelle sont restés intacts

le groupe phényle et le groupe phénylène.

En réduisant le composé chloré par l'acide iodhydrique et le phosphore, on obtient la benzylphthalimidine, en le chauffant en

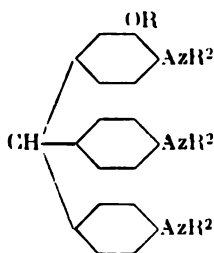
solution acétique avec de l'acide chlorhydrique sous pression à 140° il se forme l'acide benzile-o.-carbonique $C^6H^5CO.CO.C^6H^5COOH$, déjà décrit par Graebe et Julliard, enfin en le traitant par les alcalis, il se forme, suivant les conditions de l'opération, divers produits que les auteurs ont isolé, tels que la *dihydrodiphthalylimide*

$C^6H^5 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{AzH HAz} \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} C^6H^5$ ou un composé correspondant à la formule $C^{15}H^{11}AzO^2$ qui est sans doute identique au produit secondaire, fusible à 255-257° obtenu dans la réduction de la nitrobenzalphtalide et sur lequel les auteurs se proposent de compléter leurs recherches.

F. REVERDIN.

Sur les colorants de la série du bleu patenté et sur quelques dérivés de la benzylsulfone, de la benzylsulfame et de la benzalsulfime (I); Paul FRITSCH (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2290). — Depuis quelques années, certains colorants de la série du triphénylméthane ont acquis une grande importance industrielle. Les matières premières pour leur fabrication sont l'aldéhyde benzoïque méthanitrée et les amines aromatiques tertiaires.

Après condensation, le groupe nitro est transformé en groupe amino, puis ce dernier en groupe OH. On obtient ainsi des bases métaoxy- ou métaalcoyloxy- du tétraalcoyldiaminotriphénylméthane :

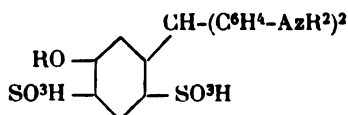


Par sulfonation, on obtient des produits qui, oxydés, donnent des matières colorantes bleues qui possèdent un grand pouvoir d'unisson et une grande résistance au savon. Ces colorants sont destinés à remplacer le carmin d'indigo.

Par l'introduction du groupe OH et de deux radicaux sulfoniques dans le vert malachite, la couleur vert pur de ce dernier a viré au bleu pur.

Si l'on tient compte de la difficulté qu'il y a à sulfoner le tétraméthylbiaminotriphénylméthane (on doit chauffer à 110° avec de l'acide sulfurique monohydraté), et de la facilité avec laquelle son

dérivé métaoxy ou métaalcoyloxy est sulfoné à la température ordinaire, on attribuera ce fait à la présence du groupe OH situé en position méta, et il est probable que le groupe OH oriente les groupes sulfoniques de la manière suivante :



A l'encontre du vert malachite, le bleu patenté teint en bleu ; ce fait provient très probablement de la présence d'un groupe sulfonique en ortho par rapport au groupe CH (groupe méthine, carbone central). On obtient en effet des couleurs bleues pures en condensant le tétraméthyldiaminobenzhydrol avec :

1° L'acide métaminobenzène sulfonique, puis élimination du groupe amino ;

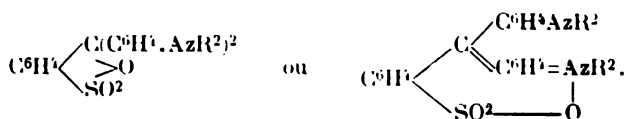
2° L'acide métatoluène sulfonique.

Dans ces deux cas, la matière colorante contient un groupe sulfonique en position ortho, par rapport au carbone central.

Ces colorants possèdent une résistance remarquable au savon et aux alcalis en général.

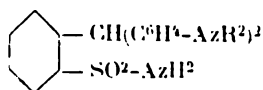
La couleur bleue de leurs solutions ne disparaît pas par l'addition de soude caustique à froid, même par l'ébullition avec de l'ammoniaque ou du carbonate de soude, seule l'ébullition avec de la soude caustique fait virer la couleur au violet.

L'auteur pense que cette solidité particulière provient de la présence en position ortho du groupe sulfonique, qui permet la formation d'un anhydride d'après la formule suivante :



La première des deux formules correspond à une lactone, la seconde à la liaison paraquinoidique.

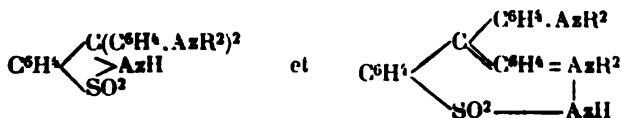
L'auteur, pour arriver à démontrer cette formule, étudie l'oxydation de la tétraalcoyldiaminotriphénylméthane-o.-sulfamide :



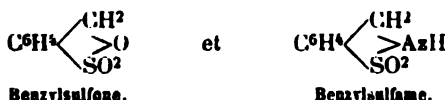
En admettant que le produit de la réaction possède la formule brute :



on ne peut admettre le premier des schémas suivants :



Au cas où la formule lactonique répond à la constitution du colorant, ce dernier dériverait des deux anhydrides :

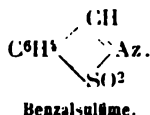


auxquels l'auteur, se basant sur la nomenclature adoptée pour les dérivés du naphthalène :



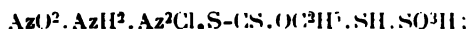
donne les noms de benzylsulfone et benzylsulfame.

La benzylsulfame, par perte de deux atomes d'hydrogène, donne la benzalsulfime :



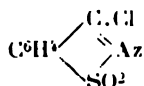
Pour préparer des dérivés de ces anhydrides, l'auteur a essayé de plusieurs moyens :

1° Partir de l'orthonitrotriphenylméthane et transformer le groupe nitro d'après le procédé connu :

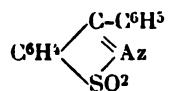


ce procédé n'a pas donné de bons résultats ;

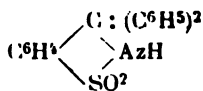
2° Partir du chlorure de pseudosaccharine :



et le condenser, d'après la méthode Friedel et Crafts, avec du benzène et du chlorure d'aluminium (dans ce cas, on obtient deux dérivés) :

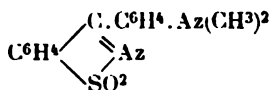


Phénylbenzalsulfme.



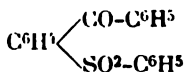
Diphénylbenzylsulfme.

ou remplacer le benzène par de la diméthylaniline :



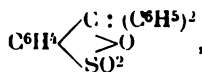
Diméthyl-p.-aminophénylbenzalsulfme.

Le chlorure de l'acide orthosulfobenzoïque, condensé avec le benzène et le chlorure d'aluminium, donne deux produits de condensation :



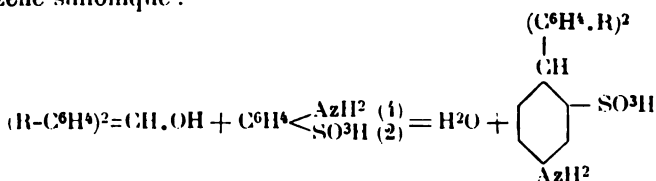
o.-Benzoyldiphénylsulfone.

et

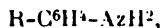


Diphénylbenzylsulfone.

3° Condenser des benzhydrols substitués avec l'acide métamino-benzène sulfonique :



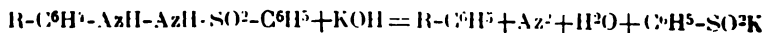
puis éliminer le groupe amino. C'est le procédé de Sandmeyer (D. R. P., n° 80982), en suivant cette méthode, le rendement a été si mauvais que les auteurs ont préféré employer le procédé de Lîmprecht, qui consiste à transformer les amines de la constitution suivante :



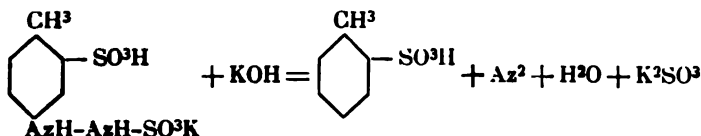
en sulfazides :



Ces sulfazides, traitées par un alcali, se scindent de la façon suivante :



Le procédé a déjà été employé par la Société pour l'industrie chimique de Bâle pour la préparation de l'hydrazine :



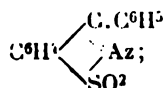
L'auteur est arrivé par ce procédé à obtenir avec un bon rendement un acide sulfonique qui donne par oxydation avec le bioxyde de plomb un colorant bleu.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le chlorure de pseudosaccharine a été obtenu d'après les données de Jesurun, mais avec un léger changement : le produit de la réaction, au lieu d'être versé sur de la glace, a été chauffé à 180°, de façon à éliminer toute trace de composés phosphorés, puis on l'a dissous dans du benzène, d'où il cristallise en prismes fusibles à 149°.

Le chlorure a été mélangé ensuite avec une partie de chlorure d'aluminium et 10 parties de benzène. La réaction commence aussitôt, on la termine au bain-marie. Le produit est purifié par cristallisation dans du benzène ; il est fusible à 164°.

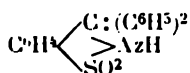
Il se forme en même temps un autre produit que l'on peut séparer par cristallisations fractionnées ; il est fusible à 210°.

Le premier produit répond à la formule suivante :

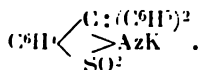


Il est identique, très probablement, avec la substance obtenue par Remsen et Saunders en traitant par l'ammoniaque le sulfochlorure de l'acide thiobenzoylbenzoïque.

Le second produit, fusible à 210°, répond à la formule :



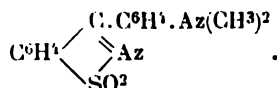
Cette substance traitée par la potasse, donne un sel potassique :



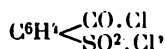
L'auteur a essayé, sans succès, de scinder en ses constituants la diphenylbenzylsulfame.

Condensation du chlorure de pasedosaccharine avec la diméthylaniline. — On dissout 1 partie de chlorure dans 10 parties de diméthylaniline, puis on ajoute à froid 1,5 partie de chlorure d'aluminium. On laisse reposer un certain temps, puis on chauffe au bain-marie et enfin on chasse l'excès de diméthylaniline par un courant de vapeur d'eau. Le résidu est cristallisé dans du toluène, on obtient ainsi de petits cristaux fusibles à 221°.

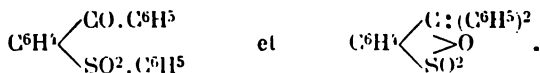
La nouvelle substance possède probablement la constitution suivante :



Condensation du chlorure de l'acide o-sulobenzoïque avec le benzène. — Le chlorure :



condensé avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium donne les deux corps suivants que l'on peut séparer par cristallisation fractionnée :



Acide tétraméthyl-p-triaminotriphénylméthane-o-sulfonique. — On mélange 6 grammes de tétraméthyldiaminobenzhydrol, 4 grammes d'acide métaminobenzène sulfonique à 120 grammes d'eau et 4 grammes d'acide sulfurique concentré, et on chauffe au réfrigérant ascendant jusqu'à ce que la couleur bleue de l'hydrol ait disparu. Après décoloration avec le noir animal, on précipite le produit de condensation par l'addition d'acétate de soude.

L'auteur continue ses recherches.

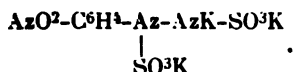
G. F. JAUBERT.

Action du sulfite de potasse sur quelques combinaisons diazoïques ; E. BAMBERGER et E. KRAUS (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1829). — Si l'on fait réagir du sulfite de potasse sur l'éther du paranitrodiazobenzène, il y a élimination du radical méthoxylique et formation d'un dérivé disulfonique :



L'acide chlorhydrique fumant saponifie ce dérivé en donnant de la paranitrophénylhydrazine.

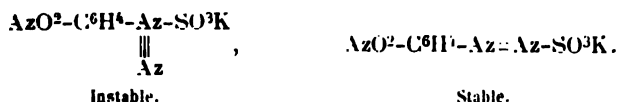
On obtient le même produit en partant du paranitroisodiazobenzène potasse, on peut même isoler le sel tripotassique :



Il se forme en outre une seconde substance, mais en plus petite quantité, elle répond à la formule suivante :



Ce sel se présente sous deux modifications, l'une est stable, l'autre ne l'est pas :



Action du sulfite de potasse sur l'éther méthylique du paranitrodiazobenzène. — On agite pendant dix heures, en solution éthérée, 10 grammes du corps diazoïque avec 20 centimètres cubes de solution de sulfite diluée avec 200 centimètres cubes d'eau. (La solution de sulfite est préparée en saturant par un courant d'acide sulfureux 1 p. de potasse caustique dissoute dans 5 p. d'eau, on sature ensuite avec du carbonate de potasse jusqu'à forte réaction alcaline.)

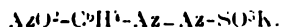
Il se dépose ainsi un corps cristallin que l'on purifie par des cristallisations dans l'eau bouillante. Cette substance est le sel dipotassique de l'acide disulfonique de la paranitrophénylhydrazine.

On obtient la paranitrophénylhydrazine en faisant agir l'acide chlorhydrique sur le disulfonate. La paranitrophénylhydrazine est fusible à 157°.

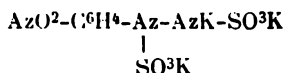
Action du sulfite de potasse sur le sel de potasse du paranitroisodiazobenzène. — On dissout 5 grammes du corps isodiazoïque dans 120-130 centimètres cubes d'eau, puis on ajoute 8-10 centimètres cubes de solution de sulfite et on agite pendant dix heures.

Le produit cristallin qui se sépare est identique au disulfonate décrit plus haut.

Si au liquide filtré on ajoute de la potasse caustique en morceaux, on sépare le sel potassique de la formule suivante :



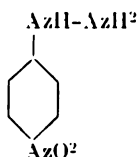
Si l'on ajoute plus de potasse encore, il se dépose les petits cristaux rouges du sel tripotassique :



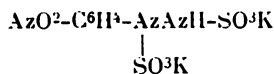
Action du sulfite de soude sur le nitrate de paranitrodiazobenzène. — La matière première qui a servi à ces expériences est la combinaison du nitrate de paranitrodiazobenzène avec le picrate de soude, on obtient ainsi un nitrate de diazonium.

On dissout 4^{gr},5 de nitrate de diazonium dans 150 centimètres cubes d'eau, puis on ajoute 12 à 15 centimètres cubes de solution de sulfite. Il se dépose bientôt du paranitrophénylhydrazinesulfonate de potassium, on en obtient ainsi environ 75 0/0 de la théorie, le reste est précipité par adjonction de sel ou de carbonate de potasse.

Préparation de la paranitrophénylhydrazine



— On délaie 10 grammes de paranitraniline avec un peu d'eau, puis on ajoute 21 grammes d'acide chlorhydrique à 37 0/0, un peu de glace, puis 6 grammes de nitrite de soude dissous dans 10 grammes d'eau. On filtre s'il est nécessaire, sature par une solution saturée de carbonate de soude et dilue à 100 centimètres cubes, puis on verse dans 50 centimètres cubes de solution de sulfite refroidie à 0° à laquelle on a ajouté 10 grammes de carbonate de potasse. Le liquide se transforme en un instant en un magma cristallin du sel suivant :



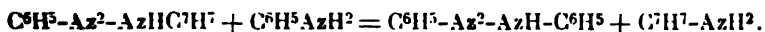
on filtre, lave avec peu d'eau, verse dans une capsule avec 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 40 centimètres cubes d'eau, on chauffe environ cinq minutes sur le bain-marie et par le refroidissement il se dépose du chlorure de potassium et du chlorhydrate de paranitrophénylhydrazine, on redissout le tout et on précipite par un alcali sous forme de petits prismes rouges fusibles à 157°.

Le rendement est à peu près théorique.

Action du sulfite de potasse sur le sel de potasse de l'isodiazobenzène. — On obtient le benzène-diazosulfonate de potasse de Fischer.

G. F. JAUBERT.

Vitesse de transformation des corps diazoaminés en corps aminoazoïques ; H. GOLDSCHMIDT et R. U. REINDERS (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1899). — Dans ce second mémoire, les auteurs étudient la vitesse de transformation du benzène diazoaminotoluène en solution dans l'aniline. Cette transformation a lieu d'après le schéma suivant :



Il étudie en outre la transformation du paradiazoaminotoluène en solution dans la toluidine par le chlorhydrate de paratoluidine, puis la transformation du diazoaminobenzène en solution dans l'aniline par le trichloracétate d'aniline ainsi que par le dichloracétate de la même base.

G. F. JAUBERT.

Sur la constitution des corps oxyazoïques ; K. AUWERS (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2361). — La constitution des corps oxyazoïques n'est pas encore établie d'une manière sûre. Pour beaucoup d'auteurs, le nom « oxyazoïque » veut dire phénol de corps azoïque ; pour Goldschmidt, ce sont des quinones hydrazones ; pour Mac Pherson, les dérivés para sont des phénols et les dérivés ortho sont des hydrazones.

On sait qu'en cryoscopie, les corps hydroxylés donnent souvent des résultats anormaux, tandis que les hydrazones donnent des résultats normaux. L'auteur, en collaboration avec K. Orton, a cryoscopé 20 substances paraoxyazoïques et 12 combinaisons ortho-oxyazoïques ; ces déterminations de poids moléculaire ont été faites dans le naphthalène.

Les substances paraoxyazoïques ont toutes donné des résultats anormaux ; ce sont donc des combinaisons hydroxylées.

Les substances orthooxyazoïques ont toutes donné des résultats normaux ; ce sont donc des combinaisons hydrazoniques.

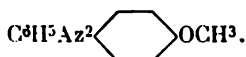
Les résultats des expériences cryoscopiques viennent confirmer les expériences de Mac Pherson.

G. F. JAUBERT.

Sur la réduction des combinaisons azoïques (VII) ; P. JACOBSON, M. JAENIKE et F. MEYER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2680 ; voir *Bull.*, t. 10, p. 640 ; 14.12.96). — Les auteurs parlent spécialement dans ce mémoire de leurs recherches sur les produits de ré-

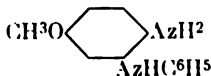
duction de composés azoïques méthoxylés, du benzène-azo-anisole et du benzène-azo-vératrol ; ces recherches ont montré qu'il se formait dans le second cas, outre les produits de scission de la molécule et des sémidines, une base benzidine qui prend naissance par suite d'une réaction secondaire, avec élimination du groupe méthoxyle placé en para.

Réduction du benzène-azo-anisol



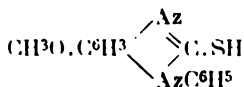
— En réduisant ce composé dans les conditions normales (voir *Lieb, Ann. Ch.*, t. 287, p. 105 à 110), puis en évaporant la solution alcoolique jusqu'au volume primitif de la solution de chlorure stanneux, et ajoutant de l'eau jusqu'à trouble persistant, on obtient un précipité en partie huileux, en partie cristallin, composé d'un sel double d'étain qu'on sépare des eaux-mères dont il sera question plus loin.

Le sel double d'étain est celui d'une ortho-sémidine, la *2-amido-5-méthoxydiphénylamine*

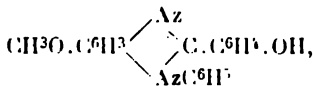


la base libre cristallise dans la ligroïne et fond à 73° ; elle est blanche, mais se colore facilement à l'air en violet. Sa solution chlorhydrique donne par addition de nitrite de soude une coloration rouge à violet rouge et, par addition de perchlorure de fer, une coloration violet foncé à bleu foncé.

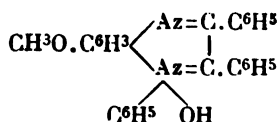
Son dérivé avec le *sulfure de carbone*



est en aiguilles blanches, fusibles à 208° ; son dérivé avec l'*aldéhyde salicylique* cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunes et brillantes, fusibles à 132°. Ce dernier donne par oxydation le dérivé correspondant de l'*acide salicylique*



fusible à 123°.

La base stilbazonium

obtenue en condensant l'o.-sémidine en question avec le benzile, cristallise dans l'alcool en magnifiques cristaux jaune canari, fusibles à 163-165°, dont la solution alcoolique est douée d'une forte fluorescence verte.

Toutes ces réactions caractérisent suffisamment la base obtenue comme o.-sémidine ; quant à sa constitution, elle est prouvée par le fait que, chauffée avec de l'acide chlorhydrique, elle fournit de l'aniline.

Les auteurs ont, en outre, isolé des eaux-mères dont il a été question plus haut de l'aniline et de l'anisidine, puis un mélange d'o. et de p.-sémidines.

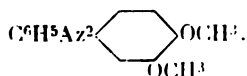
Ces deux bases ont été isolées au moyen de l'acide formique par la méthode indiquée dans leurs précédents travaux.

La p.-sémidine cristallise dans la ligroïne en aiguilles brillantes, fusibles à 102° ; elle a été caractérisée par les diverses réactions appropriées aux bases para comme étant constituée par la *4-amido-4-méthoxydiphénylamine*



La détermination quantitative des divers produits qui se forment dans la réduction du benzène-azo-anisol a donné les résultats suivants, qui sont, à peu de choses près, semblables à ceux qu'on obtient avec le benzène-azo-phénétol

o.-Sémidine.....	52 %
p.-Sémidine.....	12
Bases de scission de la molécule.....	31
	95

Réduction du benzène-azo-vératrol

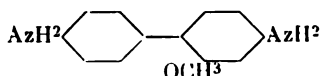
— Le benzène-azo-vératrol qui a servi à ces expériences a été obtenu en combinant d'abord le diazobenzène avec le gaiacol, puis en méthylant le produit de la réaction.

Le *benzène-azo-gaïacol*, qui est assez difficile à obtenir pur, se présente sous la forme de prismes rouges et brillants, fusibles à $70^{\circ}, 5-71^{\circ}, 5$; il se forme en même temps dans la réaction du chlorure de diazobenzène sur le gaïacol le *dérivé disazoïque* $C^6H^2(OH)(OCH^3)(Az^2C^6H^5)^2$ qui cristallise en aiguilles violettes et feutrées, fusibles à $150-150^{\circ}, 5$.

En chauffant le sel de sodium du benzène-azo-gaïacol avec l'iodure de méthyle en solution dans l'alcool, pendant six heures, on obtient le *benzène-azo-vératrol* $C^6H^5.Az^2.C^6H^3(OCH^3)^2$, qui cristallise dans la ligroïne en aiguilles rouge pâle, fusibles à $44^{\circ}, 5-45^{\circ}$.

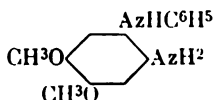
Le produit de la réduction du benzène-azo-vératrol a été fractionné en trois portions : 1^o un sel double d'étain cristallisé ; 2^o un précipité résineux de sel double d'étain ; 3^o un résidu huileux provenant de l'extraction au moyen de l'éther des eaux-mères rendues alcalines ; les deux premières portions ont été obtenues, la première par évaporation de l'alcool, la seconde par précipitation au moyen de l'eau de la solution filtrée du dépôt cristallin.

La base mise en liberté du sel double d'étain cristallisé est, après purification, en rhomboédres microscopiques, faiblement colorés en rose, fusibles à 104° , facilement solubles dans le benzène, plus difficilement dans l'alcool, l'éther et la ligroïne. L'analyse a montré qu'elle s'était formée par élimination d'un groupe méthoxyle et qu'elle était constituée par la *méthoxybenzidine* (4.4'-diamido-2-méthoxydiphényle



elle possède, en effet, les mêmes caractères que la benzidine.

En éliminant l'étain du sel double d'étain résineux au moyen de l'hydrogène sulfuré et évaporant la solution dans un courant d'acide carbonique, on obtient le chlorhydrate d'une base qui a été caractérisée par ses diverses réactions comme o.-sémidine et qui est constituée par la *2-amido-4.3-diméthoxydiphénylamine*



Cette base cristallise dans le benzène en feuillets colorés en violet pâle, fusibles à 151° ; sa solution chlorhydrique donne, par addition de perchlorure de fer, une coloration rouge cerise, par addition

de nitrite de soude une coloration rouge intense et laisse déposer, au bout d'un certain temps, un précipité cristallin. Elle donne, par condensation avec le benzile, un produit possédant les caractères des bases stilbazoniums, et par l'action de l'acide formique un dérivé méthénylique, lequel cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne en petites aiguilles fusibles à 106-107°.

L'o.-sémidine en question, chauffée en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique, fournit de l'aniline; on pourrait encore concevoir pour elle une autre formule de constitution, dans laquelle le résidu de la diphenylamine serait en position ortho relativement aux groupes OCH^3 et AzH^2 , mais cette constitution est fort peu probable.

Enfin, les auteurs ont constaté dans le résidu retiré des eaux-mères la présence de l'o. et de la p.-sémidine, et ils ont isolé, en outre, de l'aniline et de l'amido-vératrol ($\text{CH}^3\text{O})^2\text{C}^6\text{H}^3.\text{AzH}^2$ (vératrylamine; m.-p.-diméthoxyaniline).

Cette base, qui est remarquable par la facilité avec laquelle elle cristallise, a été préparée déjà par une autre méthode par Moureu. Son dérivé acétylé cristallise dans le benzène en feuillets brillants, gris d'argent, fusibles à 132°,5-133°.

Les auteurs n'ont pas pu, dans ce cas, déterminer exactement les proportions quantitatives des divers produits de réduction; cependant ils ont constaté que l'o.-sémidine constituait le produit principal de la réaction.

F. REVERDIN.

Transformation de la phénosafranine et de la rosinduline en bases azoniums; F. KEHRMANN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2316). — L'élimination du dernier groupe amino de l'aposafranine peut être réalisée facilement de la manière suivante :

On dissout le chlorhydrate ou le sulfate d'aposafranine dans peu d'eau, puis on ajoute de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que la couleur soit franchement verte; on ajoute alors une solution de nitrite de soude en ayant soin de refroidir. Dès que la couleur verte a viré au rouge orange, on verse dans trois fois le volume d'alcool; il y a un fort dégagement d'azote, et au bout de six heures, la transformation en sulfate de phénazonium est terminée. On ajoute alors pour 1 gramme d'aposafranine, 10 grammes de chlorure ferrique en solution concentrée et de l'acide chlorhydrique à 200.0; il se sépare aussitôt un précipité cristallin qui est le chlorure double de phénazonium et de fer. On le fait cristalliser dans de l'acide acétique.

Ce sel de fer répond à la formule suivante :



Si l'on traite avec précaution ce sel double de fer et de phénazonium par du carbonate d'ammoniaque libre, on arrive à précipiter tout le fer, mais si on ajoute de l'ammoniaque libre, le phénazonium, réagissant comme une quinone, fixe de l'ammoniaque et redonne de l'aposafranine. Par l'action de la soude caustique, il y a formation d'aposafranone ; avec la diméthylamine, on obtient la diméthylaposafranine.

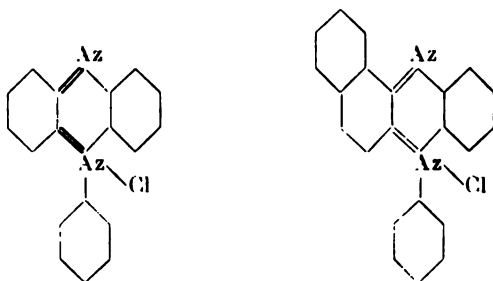
La grande analogie qui existe entre les propriétés physiques des sels de phénazonium et ceux de l'acétylaposafranine fait supposer que ces deux substances possèdent la même constitution, à l'encontre des idées de O. Fischer et de G. F. Jaubert.

La rosinduline est transformée, dans les mêmes conditions, en une base azonium : le naphthophénazonium, dont le sel double de fer répond à la formule suivante :



L'addition de carbonate d'ammoniaque à la solution aqueuse précipite le carbonate de la base, l'addition d'ammoniaque précipite tout d'abord la base libre, puis il y a formation de rosinduline.

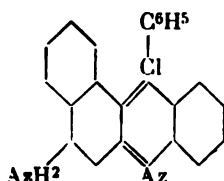
L'auteur attribue à ces deux substances les formules suivantes :



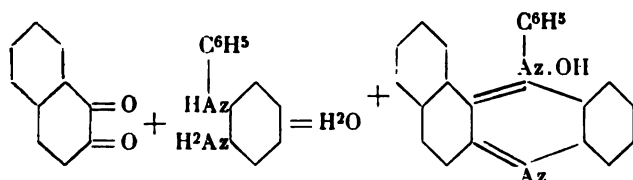
Le chlorure de naphthazonium n'est pas identique, mais isomère, avec le produit de condensation de la β -naphthoquinone avec l'ortho-aminodiphénylamine.

On obtient facilement cette seconde modification de naphthophé-

nazonium en traitant par le procédé indiqué le chlorure bleu de rosinduline :



Il ressort de cette expérience que la β -naphtoquinone et l'ortho-aminodiphénylamine réagissent de la manière suivante :



Les sels du phényl-iso-naphthazonium sont jaune d'or et pas fluorescents.

On peut préparer cette substance de la manière suivante :

On dissout dans de l'alcool à 0° 1 molécule de β -naphtoquinone et 1 molécule d'orthoaminodiphénylamine ; après six heures de repos, on dilue avec 5 volumes d'eau, puis on porte à l'ébullition après avoir ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On filtre pour séparer des résines et on précipite la solution jaune d'or par du chlorure ferrique.

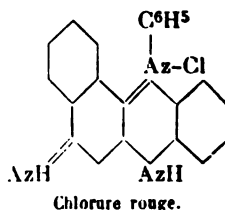
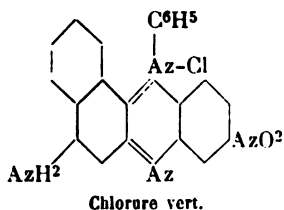
Ces expériences, d'après l'auteur, prouvent, d'une façon indiscutable, la formule de constitution des safranines et des rosindulines établie ci-dessus. La formule paraquinoïdique défendue par Otto Fischer, Hepp et G. F. Jaubert est donc inexacte, car :

1° La possibilité de diazoter l'aposafranine et la rosinduline en solution fortement acide est établie ;

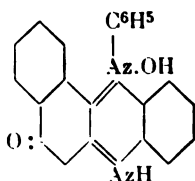
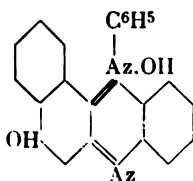
2° La forte basicité des bases azoniums n'a pas grand chose à faire avec la constitution de la safranine et de la rosinduline. Cette basicité des bases azoniums dépend de la nature des radicaux qui sont reliés à l'azote ; plus ces radicaux sont acides, comme dans l'aposafranone et dans la rosindone, moins basique est la base azonium, et plus grande est la disposition à se transformer en combinaison paraquinoïde ;

3° Il existe une grande analogie entre les sels de phénazonium non aminés et l'aposafranine ;

4° La constitution des deux nitro-isorosindulines ne peut être expliquée que par les formules suivantes :



Ces deux chlorhydrates se laissent transformer l'un dans l'autre à volonté et correspondent aux deux formes de l'hydrate d'oxy-isonaphthophénazonium :



G. F. JAUBERT.

Sur quelques phényltriazoles ; ASTRIED CLEVE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2671). — M. Widman a décrit récemment une série de phényloxytriazoles qu'il a obtenus en traitant les dérivés acidyliés de la phénylsemicarbazide par les alcalis dilués (*Ibid.*, t. 29, p. 1946).

Ces phényloxytriazoles se transforment facilement en *chlorotriazols* lorsqu'on les chauffe à 150-200°, en vase clos, pendant trois à cinq heures, avec la quantité calculée de pentachlorure de phosphore et une petite quantité d'oxychlorure. Les rendements sont très bons. Le produit de la réaction est ensuite précipité par l'eau, extrait par l'éther et purifié par cristallisation ou par entraînement au moyen d'un courant de vapeur.

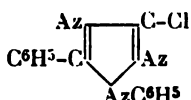
Les phénylchlorotriazols sont liquides ou cristallisés ; ils sont volatils avec la vapeur d'eau et peuvent distiller sans décomposition à des températures assez élevées ; ils sont insolubles ou très peu solubles dans l'eau et dans la ligroïne, mais ils se dissolvent facilement dans les autres dissolvants organiques.

Ces phénylchlorotriazols se transforment quantitativement dans les phényltriazoles correspondants, lorsqu'on les chauffe en vase clos à 150-160°, pendant trois heures, avec un excès d'acide iodhydrique concentré ($d = 1,67$) et de phosphore rouge. On purifie

le produit par cristallisation dans la ligroïne, ou bien on l'entraîne par un courant de vapeur.

Les phényltriazols sont des bases faibles; ils possèdent une légère odeur d'aniline et sont insolubles dans l'eau et dans la ligroïne. Ils bouillent sans décomposition à haute température.

Le diphényl-1.5-chloro-3-triazol-1.2.4

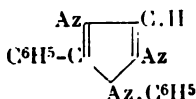


a été obtenu, comme on vient de l'indiquer, à partir du diphényl-oxy-3-triazol correspondant. Il cristallise dans un mélange d'alcool et de ligroïne en prismes allongés ou en rhomboédres épais fusibles à 96°, solubles dans l'alcool et dans le benzène, insolubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique dilué. L'acide chlorhydrique fumant le dissout à l'ébullition; par refroidissement, le *chlorhydrate* se dépose sous forme de tables rhombiques qui se décomposent facilement en perdant de l'acide chlorhydrique; si l'on additionne cette même solution chlorhydrique bouillante de chlorure de platine, on obtient le *chloroplatinate*



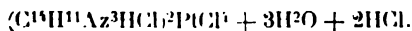
sous forme de prismes obliques d'un jaune rougeâtre, qui ne se déshydratent qu'au-dessus de 100° et qui se décomposent complètement vers 195°.

Le diphényltriazol correspondant



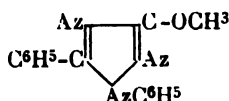
cristallise en fines aiguilles blanches ou en prismes fusibles à 91°, solubles dans l'alcool, dans la ligroïne, dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique concentré.

Le *chloroplatinate* cristallise tantôt avec 4 molécules d'eau (Young, *Chem. Soc.*, 1895, p. 1063), tantôt avec 3 molécules d'eau et 2 molécules d'acide chlorhydrique



Le *picrate* se dépose de sa solution alcoolique sous forme de prismes jaunâtres qui fondent vers 139°.

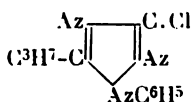
Le diphénylméthoxytriazol



a été obtenu en chauffant pendant six heures au réfrigérant ascendant, les quantités calculées de diphényloxytriazol, de méthylate de sodium et d'alcool méthylique. Le produit de la réaction est ensuite précipité par la soude et recristallisé dans de la ligroïne.

Ce diphénylméthoxytriazol se présente sous forme de prismes incolores, fusibles à 88°, qui ne sont pas attaqués par l'eau bouillante ni par les alcalis.

Le *chlorhydrate* cristallise en prismes brillants facilement dissociables et le *chloroplatinate*, en paillettes rougeâtres, assez solubles dans l'eau.

L'*isopropylphénylchlorotriazol*

cristallise en aiguilles ou en rhomboèdres fusibles à 56°, solubles dans la ligroïne et dans l'acide chlorhydrique concentré, peu solubles dans l'eau bouillante.

L'*isopropylphényltriazol* correspondant se présente sous forme de prismes obliques, fusibles à 58°, solubles dans la ligroïne, l'alcool, l'éther, le benzène et dans l'acide chlorhydrique, en formant un *chlorhydrate* $C^{11}H^{13}Az^3.HCl$, qui cristallise en paillettes et qui est dissocié par l'eau.

Le *chloroplatinate* est cristallisé en tables rougeâtres hydratées.

L'*iodhydrate* $C^{11}H^{13}Az^3.HI$ se présente sous forme de prismes ou de paillettes incolores, solubles dans l'eau et dans une dissolution d'acide iodhydrique.

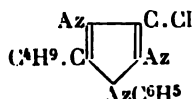
Le *n-propylphénylchlorotriazol* $C^{11}H^{12}Az^3Cl$ est un liquide incristallisable, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, insoluble dans les acides minéraux dilués. Il ne forme pas de sels.

Le *propylphényltriazol* correspondant est également liquide. Il est volatil avec les vapeurs d'eau. L'eau bouillante le dissout difficilement et l'acide chlorhydrique fumant plus facilement.

Son *chloroplatinate* $(C^{11}H^{13}Az^3.HCl)_2Pt \cdot C^{12}H^{12}O$ cristallise en prismes rougeâtres, solubles dans l'acide chlorhydrique, qui deviennent anhydres à 100°.

Le *picrate* se présente sous forme de fines aiguilles jaunes, fusibles à 128-130°.

Le *n.-butylphénylchlorotriazol*



est un liquide incolore qui ne forme pas de sels.

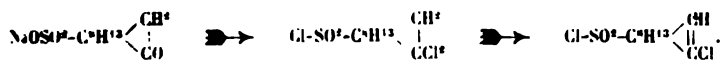
Le *butylphényltriazol* correspondant est également liquide; il se dissout dans les acides. Son *chloroplatinate* $(C^{12}H^{15}Az^3.HCl)PtCl^4$ cristallise en prismes d'un jaune rougeâtre. P. FREUNDLER.

Dérivés des acides camphène-sulfoniques; Arthur LAP-WORTH et Frederick Stanley KIPPING (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1546) [12. 96]. — On sait que le camphre se transforme en acétylorthoxylène 1.2.4 par l'action de l'acide sulfurique concentré. Dans l'espoir d'éclaircir cette réaction singulière et aussi d'obtenir de nouveaux acides sulfoniques du camphre, les auteurs ont étudié l'action de l'acide sulfurique sur ce corps.

Ils ont déjà fait connaître, il y a quelques années, que le camphre est attaqué à la température ordinaire par l'acide anhydrosulfurique en donnant, entre autres produits, un mélange de dérivés sulfonés du camphre, optiquement isomériques.

En traitant par le perchlorure de phosphore les sels de sodium de ces acides sulfonés, ils purent séparer, à l'état cristallin, un chlorure de camphre sulfonique dextrogyre et une modification inactive de ce composé, mais ils laissèrent inétudiée une huile abondante.

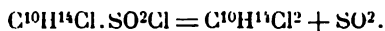
Ils ont réussi à isoler de cette huile, dont ils reprennent l'étude, deux chlorures sulfoniques optiquement inactifs répondant à la formule $C^{10}H^{14}Cl.SO^2Cl$, et pour lesquels ils proposent les noms de *chlorures α et β -chlorocamphènesulfoniques*. La réaction se passerait de la manière suivante :



Les auteurs ont trouvé que le chlorure α -chlorocamphènesulfonique existe sous deux modifications dont les points de fusion diffèrent de 4°; le point de fusion de l'une des modifications est, du reste, le même que celui du chlorure β .

Les chlorures α et β sont si lentement hydrolysés par l'eau et si

aisément volatils qu'on peut les entraîner par la vapeur d'eau sans les altérer sensiblement. De plus, le chlorure α , chauffé avec de l'eau, se décompose en donnant non seulement l'acide α -chlorocamphènesulfonique, mais encore un dichlorocamphène, suivant l'équation :



Cette réaction nouvelle est presque quantitative à 120°. L' α -dichlorocamphène se forme aussi quand on chauffe seul, à 160-180°, le chlorure α . Le chlorure β se conduit normalement quand on le soumet à l'action de l'eau bouillante, en donnant seulement un acide sulfonique correspondant. Chauffé seul, il donne également lieu à un dégagement d'anhydride sulfureux, mais le rendement en β -dichlorocamphène a été trop pauvre pour que ce produit ait pu être étudié.

L'acide β -chlorocamphènesulfonique $C^{10}H^{14}Cl.SO_3H$ subit une transposition moléculaire quand on le chauffe avec les acides minéraux. Il se transforme en une substance neutre insoluble dans

l'eau et qui est probablement une sulfolactone $C^{10}H^{14}Cl \begin{smallmatrix} SO^2 \\ | \\ O \end{smallmatrix}$, dérivé d'un hydrocarbure saturé ($C^{10}H^{18}$, le camphane, et que l'auteur appelle la β -chlorocamphanesulfolactone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — L'huile jaune obtenue par l'action du perchlorure de phosphore sur le produit de sulfonation du camphre est épuisée d'abord à la température ordinaire avec de l'éther de pétrole (bouillant de 20-30°), puis à des températures de plus en plus élevées, avec des pétroles dont le point d'ébullition va en croissant jusqu'à 110°. On peut ainsi séparer les quatre composés qui se trouvent dans l'huile soumise à l'expérience. Les chlorures campho-sulfoniques passent dans les dernières liqueurs, d'où ils se déposent par refroidissement. La liqueur, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer des cristaux qu'on sépare, puis une huile qui est épuisée au moyen de la ligroïne, comme précédemment. On sépare ainsi quelques portions solides et il reste une huile qu'on mélange à celle qui provient des premiers épuisements et le mélange ainsi obtenu est soumis à un nouveau épuisement méthodique, jusqu'à ce qu'aucune portion solide ne soit obtenue. L'huile, alors exposée pendant des mois au froid de l'hiver, se solidifie et on sépare les cristaux. La séparation définitive se fait par cristallisation fractionnée dans la ligroïne. On obtient finalement les deux chlorures α et β -chlorocamphènesulfoniques.

Chlorure α -chlorocamphènesulfonique $C^{10}H^{14}Cl.SO^2Cl$. — Il forme la majeure partie du produit brut d'où on l'extract, le β y figure au contraire en petite quantité. Après cristallisation dans un mélange de benzène et de pétrole, il fond à 83-84°, et à 87-88° s'il a déjà été fondu.

Il est soluble dans la plupart des solvants organiques, soluble à chaud dans le pétrole léger (bouillant à 60-70°), beaucoup moins soluble à froid. Il est très lentement hydrolysé par l'eau, mais rapidement par les bases solubles. Chauffé à 120° avec de l'eau, en tube scellé, il donne, comme on l'a vu, du dichlorocamphène et perd de l'anhydride sulfureux. Il est très stable vis-à-vis les agents d'oxydation et ne se combine pas au brome.

Il présente deux modifications, l'une fondant à 83-84°, qui s'obtient en faisant cristalliser le produit dans la plupart des solvants, à part l'alcool méthylique chaud, et qui cristallise dans le système anorthique. L'autre s'obtient en fondant la précédente et laissant refroidir, ou encore en la faisant cristalliser dans l'alcool méthylique chaud; elle fond à 87-88° et appartient au système orthorhombique.

α -Chlorocamphènesulfonamide $C^{10}H^{14} \begin{smallmatrix} SO^2AzH^2 \\ Cl \end{smallmatrix}$. — Ce composé s'obtient par l'action de l'ammoniaque aqueuse à froid sur le chlorure α . On évapore pour chasser l'excès d'ammoniaque et on fait cristalliser dans l'alcool dilué. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, peu soluble dans le chloroforme, le pétrole et l'eau. Il se dissout dans les alcalis dilués d'où les acides le reprécipitent.

Ce corps est probablement dimorphe; car il fut trouvé fondre une fois à 135°, puis se solidifier pour fondre de nouveau à 161-162°, son point de fusion normal. Il cristallise dans le système orthorhombique.

α -Chlorocamphènesulfanilide $C^{10}H^{14} \begin{smallmatrix} SO^2AzH-C^6H^5 \\ Cl \end{smallmatrix}$. — Ce corps a été préparé en faisant réagir à froid l'aniline sur le chlorure sulfonique en solution étherée. On évapore l'éther, on lave le résidu à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau, puis on fait cristalliser dans l'alcool dilué.

Il est soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acétate d'éthyle, moins dans l'éther et le chloroforme et difficilement dans le benzène. Chauffé lentement, il noircit vers 210° et fond à 234°; placé dans un tube capillaire et plongé dans l'acide sulfurique à 234°, il demeure solide jusqu'à 237°.

Acide α -chlorocamphènesulfonique $C^{10}H^{14}<\begin{smallmatrix} Cl \\ SO_3H \end{smallmatrix}$ — Pour pré-

parer cet acide, il convient de chauffer le chlorure sulfonique avec une solution de baryte, on précipite ensuite le baryum en ajoutant avec précaution de l'acide sulfurique, filtrant et évaporant jusqu'à ce que tout l'acide chlorhydrique ait été chassé. Le liquide sirupeux ainsi obtenu cristallise en plaques qui sont séchées à 100° et recristallisées dans le benzène chaud.

L'acide α -chlorocamphènesulfonique est soluble dans la plupart des solvants, sauf dans la ligroïne qui n'en dissout point et dans l'éther où il est peu soluble. Sa solution aqueuse a une saveur très amère et dissout facilement le zinc en dégageant de l'hydrogène.

Il noircit à 264-265° en se décomposant.

Le sel de *potassium* cristallise dans l'eau en prismes orthorhombiques; il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'acétone.

Le sel de *sodium* est insoluble dans l'acétone, mais se dissout faiblement dans l'alcool fort.

α -Dichlorocamphène $C^{10}H^{14}Cl_2$. — Ce dérivé se prépare en maintenant le chlorure camphènesulfonique à 160-180° jusqu'à ce que le dégagement d'anhydride sulfureux ait cessé; le résidu est alors distillé et le produit cristallisé est purifié par recristallisation dans l'alcool. On peut également chauffer le chlorure sulfonique à 130-140° avec cinq fois son poids d'eau, pendant quarante-huit heures environ, on entraîne ensuite l' α -dichlorocamphène par la vapeur d'eau.

L' α -dichlorocamphène est presque insoluble dans l'eau, mais se dissout dans la plupart des solvants organiques. Il cristallise bien dans l'alcool méthylique; il fond à 72-73°. C'est une substance très stable vis-à-vis les agents d'oxydation et de réduction.

Chlorure β -chlorocamphènesulfonique $C^{10}H^{14}(Cl.SO_3)Cl$. — Ce chlorure, séparé de son isomère comme il a été dit plus haut, et purifié par des cristallisations répétées dans la ligroïne (bouillant à 30-40°), puis dans l'alcool méthylique, fond à 83-84°, point de fusion qui coïncide avec celui de la forme ordinaire du chlorure α . Le chlorure β est très soluble dans la plupart des dissolvants, à part l'alcool méthylique froid, dans lequel il est peu soluble. Il est très stable vis-à-vis l'eau et les agents d'oxydation.

La *β -chlorocamphènesulfonamide* $C^{10}H^{14}<\begin{smallmatrix} Cl \\ SO_2N_2H_2 \end{smallmatrix}$ se dépose de l'alcool ou de l'acétate d'éthyle en plaques fusibles à 156-157°. Elle est soluble dans le chloroforme et le pétrole, propriétés que

ne partage pas son isomère α . Elle est soluble dans les alcalis, d'où les acides la précipitent.

Le β -chlorocamphènesulfanilide $C^{10}H^{14} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{SO}^2\text{AzHC}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ se prépare comme le composé α correspondant.

Il cristallise dans l'alcool dilué en plaques fusibles à 103-105°.

Acide β -chlorocamphènesulfonique $C^{10}H^{14} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{SO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$. — Cet acide se prépare comme son isomère. Il est nécessaire cependant de ne pas trop concentrer la liqueur tant qu'elle renferme de l'acide chlorhydrique, car l'acide se transforme en la sulfolactone dont il a été question plus haut. Quand tout l'acide chlorhydrique a été chassé, on laisse refroidir, on sèche les cristaux sur la porcelaine, puis à 100°, et on fait recristalliser dans le benzène. Il fond à 78-79° et se décompose à 142° en perdant de l'anhydride sulfureux.

Le sel de potassium cristallise dans le système orthorhombique; il est soluble dans l'eau et faiblement soluble dans l'alcool.

Le sel de sodium est très soluble dans l'eau et l'alcool méthylique, insoluble dans l'acétone.

Le sel de baryum cristallise dans le système orthorhombique; il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'acétone.

β -Chlorocamphènesulfolactone $C^{10}H^{15} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{SO}^2 \end{smallmatrix}$. — Quand on évapore à sec une solution d'acide β -chlorocamphènesulfonique dans l'acide chlorhydrique, on obtient une masse pâteuse qui renferme une portion insoluble dans l'eau. En soumettant au même traitement la partie soluble, on arrive à la transformer complètement en produit insoluble qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans l'alcool méthylique.

La β -chlorocamphènesulfolactone se dissout dans la plupart des solvants organiques; elle cristallise dans l'alcool méthylique en aiguilles fusibles à 183,5-184°,5; elle est insoluble dans une solution de carbonate de sodium, mais se dissout dans l'eau de baryte et la potasse. L'ammoniaque et l'aniline sont sans action sur elle. Elle est stable vis à vis les agents d'oxydation et de réduction.

A. VALEUR.

Combinaison de l'acide camphorique avec l'acétone; William Jackson POPE (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1696) [12. 96]. — L'auteur a obtenu, en soumettant à l'évaporation spontanée une solu-

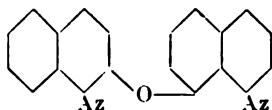
tion d'acide dextrocamphorique dans l'acétone, une combinaison moléculaire répondant à la formule $C^{10}H^{16}O^{4\frac{1}{2}}.CO(CH^3)^2$.

Ce corps se présente sous forme de beaux cristaux appartenant au système orthorhombique, inaltérables dans l'air froid, mais perdant facilement de l'acétone à chaud; après quatre heures d'exposition à 150°, l'acétone est complètement éliminée.

A. VALEUR.

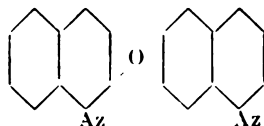
Sur deux quinoléinoxyquinoléines; P. COHN (*Mon. f. C* t. 17, p. 667). — L' α -chloroquinoléine se distingue des autres quinoléines chlorées par la facilité avec laquelle elle réagit sur les alcoolates et sur les amines primaires et secondaires. Elle réagit même avec les phénols sans qu'il soit nécessaire d'employer les sels de sodium, en dégageant de l'acide chlorhydrique et donnant de véritables oxydes.

En particulier, l' α -chloroquinoléine, chauffée à 150-160° avec l'oxyquinoléine, donne naissance à l'oxyde



L' α -quinoléine-oxy-o-quinoléine est peu soluble dans l'alcool dans l'éther; elle forme des aiguilles jaunes transparentes, fondant à 175°; le chlorhydrate est en prismes jaunes très solubles dans l'acide chlorhydrique; le chloroplatinate $C^{18}H^{12}Az^2O.PtCl^6H^2$ est de fines aiguilles jaunes presque insolubles, se décomposant avant de fondre; le chloropalladate $C^{18}H^{12}Az^2O.PdCl^4H^2$ est très soluble dans l'acide chlorhydrique; le sulfate est presque insoluble dans l'acide sulfurique étendu.

La p-oxyquinoléine réagit dans les mêmes conditions que son isomère; mais, à 175°, on obtient l' α -quinoléine-oxy-p-quinoléine



qui forment de belles aiguilles soyeuses fondant à 125° et très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Son chlorhydrate est en prismes courts, son nitrate en longues fines aiguilles. Ses sels solubles sont plus stables vis-à-vis de l'eau que ceux de son isomère qui sont aisément dissociés.

Le chloroplatinate $C^{18}H^{12}Az^2O.PtCl^6H^2$ est en fines aiguilles jaunes très stables et très peu solubles.

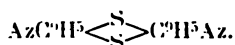
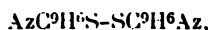
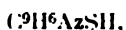
L. ROUVEAULT.

Action du chlorure de soufre sur la quinoléine; A. EDINGER et H. LUBBERGER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 340). — Le bichlorure de soufre SCl^2 réagit sur la quinoléine en fournissant deux sortes de produits, un produit sulfuré qui sera étudié plus loin et des produits de chloruration de la quinoléine; il agit en un mot comme un mélange de chlore libre et de protochlorure de soufre S^2Cl^2 ; il était donc naturel d'étudier l'action de S^2Cl^2 seul sur la quinoléine.

Action de S^2Cl^2 sur la quinoléine. — Les deux corps ne réagissent pas à froid; mais si l'on chauffe un mélange de un volume de quinoléine et de trois volumes de S^2Cl^2 à 150° en tube scellé, il se fait une combinaison qui, pour une molécule de quinoléine, contient un atome de soufre. Le produit brun et épais est repris à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau; les liquides d'extraction colorés sont réunis et additionnés d'un demi-volume d'eau qui provoque la précipitation de la matière colorante. Le liquide clair est neutralisé incomplètement par un alcali; la base sulfurée se précipite, tandis que la solution faiblement acide retient en solution la quinoléine monochlorée qui se forme en petite quantité.

Le précipité est égoutté sur une assiette de porcelaine déglacée, puis on le fait cristalliser dans l'acide acétique cristallisable bouillant. On obtient de longues aiguilles blanches qui fondent à 306° et sont insolubles dans la plupart des dissolvants neutres; l'acide acétique cristallisable, le xylène et la naphthaline les dissolvent cependant.

L'analyse montre, avec évidence, que cette combinaison contient autant d'atomes de soufre que de molécules de quinoléine, mais il est permis d'hésiter entre les formules.



La dernière est celle qui se rapproche le plus des résultats fournis par l'analyse; elle concorde aussi très bien avec ceux fournis par l'oxydation.

Ce composé possède des propriétés basiques extrêmement faibles; tous ses sels sont dissociés par l'eau; les combinaisons avec les éthers halogénés sont seuls stables.

L'*iodométhylate* $(C^9H^5AzS)^2(CH^3I)^2$ est obtenu par chauffage du mélange des deux corps à 150° ; il est soluble dans l'eau bouillante. Le *chlorométhylate* est bien plus soluble dans l'eau d'où il se dépose en longues aiguilles rouges rayonnées fondant à $284-285^\circ$. Il est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'acide acétique d'où l'éther le précipite.

Le *chloroplatinate* $(C^9H^5AzS.CH^3Cl)^2PtCl^4$ est très peu soluble.

La base elle-même fournit un *picrate* qui cristallise dans beaucoup d'acide acétique en cristaux jaune d'or fondant à 281° .

Les diverses tentatives d'oxydation de ce produit, de même que les tentatives de réduction par le sodium et l'acide iodhydrique, n'ont donné aucun résultat ; on a toujours retrouvé le produit inaltéré, ce qui s'accorde bien avec la constitution anthracénique et écarte la possibilité d'un groupe SH.

Des essais de détermination du poids moléculaire par la méthode cryoscopique, en employant la naphthalène, n'ont fourni que des résultats divergents. En revanche, la substance a pu être sublimée sans altération dans le vide, sous une pression de 28 millimètres, à 170° .

Action de SCl^2 sur la quinoléine. — On mélange les deux corps à basse température, puis on chauffe peu à peu jusqu'à $130-140^\circ$ au bain d'huile. Si l'on emploie une molécule de quinoléine pour deux molécules de SCl^2 , le contenu du ballon se prend presque entièrement en une masse de cristaux baignés par S^2Cl^2 . On enlève ce dernier par un traitement à l'éther et la masse cristalline encore humide est desséchée sur une plaque poreuse. Elle est formée d'un mélange de chlorhydrate de monochloroquinoléine et d'autres produits plus chlorés. Le mélange des bases mises en liberté par la soude est repris par l'acide sulfurique étendu et la solution agitée à l'éther, qui enlève les produits plus chlorés, tandis que la monochloroquinoléine reste en solution à l'état de sulfate.

Cette *monochloroquinoléine* est un liquide incolore, d'une odeur de quinoléine, très hygroscopique et bouillant à 255° sous 743 millimètres.

Le *chlorhydrate* forme de larges aiguilles, solubles dans l'eau et dans l'alcool où il cristallise très bien ; il fond à 210° et se sublime très aisément dans le vide.

Le *chloroplatinate* $(C^9H^6ClAz.HCl)^2PtCl^42H^2O$ est en fines aiguilles jaunes.

Le *sulfate* $C^9H^6ClAz.SO^4H^2$ est en aiguilles brillantes fondant à $148-150^\circ$.

Le *bichromate* obtenu par double décomposition est en aiguilles orangées fondant à 118-119°.

L'*iodométhylate* $C^6H^4AzCl.CH^3I$ se sublime très facilement à partir de 276° avant d'avoir fondu.

Constitution de la monochloroquinoléine. — Des sept monochloroquinoléines possibles, six sont connues; la β -chloroquinoléine seule était encore inconnue et c'est précisément elle que les auteurs ont obtenue. Ses propriétés ne concordent, en effet, avec celles d'aucune des autres, mais de plus sa constitution a pu être directement établie par son oxydation.

On obtient aisément un mélange de deux dérivés chloronitrés, en traitant le nitrate de chloroquinoléine par un mélange d'acides sulfurique et nitrique fumants. Le plus abondant des deux dérivés nitrochlorés possède des propriétés faiblement acides; il se dissout dans l'acide sulfurique étendu et chaud, mais cristallise par refroidissement non pas à l'état de sulfate, mais à l'état libre; il est en fines aiguilles blanches fondant à 127°; son *chlorhydrate* fond à 95°. Le *dérivé nitrochloré* le moins abondant reste en solution à froid dans l'acide sulfurique étendu; il fond à 105-107°.

L'oxydation par l'acide nitrique étendu du dérivé nitrochloré fondant à 127°, donne naissance à l'acide β -chloronicotianique, fondant à 235°. Ce qui établit la constitution de la chloroquinoléine.

En même temps que le β -chloroquinoléine, il se fait une certaine quantité d'une trichloroquinoléine, de constitution encore inconnue, mais différente de celles qui sont connues actuellement. Elle est insoluble dans les acides, ne se combine pas à l'iode de méthyle et ne possède plus aucune propriété basique. Elle forme de longues aiguilles brillantes, fondant à 186°.

Si l'on fait réagir la quinoléine et le bichlorure de soufre à une température plus élevée au bain de sable, on voit se sublimer dans le col du ballon le *chlorhydrate de β -chloroquinoléine* et le sous-chlorure de soufre qui a pris naissance réagit en donnant la base sulfurée dont il a été question plus haut.

On peut obtenir 30-40% de la quinoléine employée de base monochlorée et 45-50% de base sulfurée.

L. BOUVEAULT.

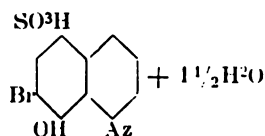
Acide o.-oxyquinoléine-a.-sulfonique et ses dérivés:
A. CLAUS et **R. GIWARTOWSKY** (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 377). — L'un des auteurs a constaté depuis longtemps que le tribromure de phosphore n'a aucune action sur l'oxyhydrate de

l'acide *o*-oxyquinoléine-*a*-sulfonique, il a de plus constaté que par une réduction énergique au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, l'hydroxyle pouvait être enlevé; on obtient alors de l'acide tétrahydroquinoléine-*a*-sulfonique. Les auteurs ont voulu soumettre aux mêmes essais les dérivés halogénés de l'acide *o*-quinoléine-*a*-sulfonique.

La bromuration de cet acide ne se fait dans de bonnes conditions ni en liqueur aqueuse, ni en liqueur acétique, une grande partie de brome étant employée à fournir de la dibromoxyquinoléine avec désulfonation du produit. On obtient, au contraire, de bons résultats en traitant l'acide en solution dans l'acide bromhydrique concentré par une solution acétique de brome. Par refroidissement, cristallise seulement une petite partie de l'acide bromoxysulfoné, le reste est resté en solution; on doit donc chasser l'acide bromhydrique par évaporation et reprendre ensuite par l'eau; la majorité de l'acide se précipite alors à l'état cristallisé; on peut obtenir ce qui reste dans les eaux-mères en neutralisant le liquide et précipitant par le chlorure de calcium qui fournit un sel de calcium peu soluble.

On obtient également de bons résultats en opérant la bromuration par le bromure de potassium et le chlorure de chaux ou en ajoutant au sel de potassium de l'acide sulfoné la quantité nécessaire de brome en solution acétique; l'acide se précipite à l'état de liberté. On n'arrive d'ailleurs jamais à éviter complètement la formation de dibromoxyquinoléine.

De quelque manière que soit préparé l'acide *bromo-o*-oxyquinoléine-*a*-sulfonique, il se présente, quand on le fait recristalliser lentement dans l'eau chaude, sous deux formes très nettement distinctes que l'on peut aisément séparer mécaniquement. Il se dépose à la fois des aiguilles jaunes à reflets rouges et des cristaux octaédriques ou rhomboédriques également jaunes, mais à reflets verts. Ces deux substances ne sont d'ailleurs pas chimiquement différentes et constituent l'acide *m*-bromo-*o*-oxyquinoléine-*a*-sulfonique



Oxydées par le permanganate, elles fournissent l'une et l'autre les acides quinoléique et nicotianique; traitées par l'acide sulfurique étendu et bouillant, elles sont désulfonées avec formation de

la même *m.-bromo-o.-oxyquinoléine* qui fond à 138° et se sublime aisément en belles aiguilles jaunes.

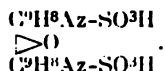
Les sels alcalins de l'acide *m.-bromo-o.-oxyquinoléine- α -sulfonique* sont solubles dans l'eau et cristallisables; leurs solutions aqueuses sont colorées en jaunes, tandis que les sels solides sont blancs. Les sels de calcium et de baryum sont constitués par de petites aiguilles jaunes, très peu solubles dans l'eau, même bouillante. Le sel de cobalt forme de petites aiguilles rouges insolubles; le sel de nickel, une poudre cristalline vert pâle.

Réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique. — L'acide *o.-oxyquinoléine sulfonique non bromé* n'est réduit qu'incomplètement au bout de douze heures; mais au bout de vingt-quatre heures, la réduction est complète et il ne reste que l'acide tétrahydroquinoléine anasulfonique.

L'acide bromé est au bout de vingt-quatre heures complètement débromé; l'acide qui s'est alors formé est l'acide *tétrahydro-o.-oxyquinoléine- α -sulfonique* qui forme des cristaux fondant au-dessus de 320°.

Si l'on fait durer la réduction pendant quarante-huit heures, cet acide phénol est à son tour réduit, avec formation d'acide *tétrahydroquinoléine- α -sulfonique* qui fond à 315°.

Il se forme en même temps un produit accessoire insoluble dans l'eau, qui forme une poudre cristalline blanche, fondant au-dessus de 360°; il est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, mais précipite par l'eau; il ne se dissout dans aucun dissolvant neutre. Par sa composition, il tient le milieu entre les deux acides; l'auteur pense avoir affaire à un acide oxyde provenant de deux molécules d'acide *o.-oxyquinoléine sulfoné*. Sa composition répond à la formule :



Acide *m.-chlorooxyquinoléine- α -sulfonique*. — Cet acide se prépare pour le mieux par l'action du chlorure de chaux et de l'acide chlorhydrique ou en faisant passer un courant de chlore dans une solution chlorhydrique de l'acide *o.-oxyquinoléine- α -sulfonique*.

On le purifie par cristallisation dans l'eau bouillante en présence du noir animal; il forme de petites aiguilles blanches qui fondent au-dessus de 300°.

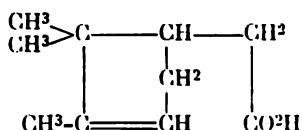
Le dédoublement par l'acide sulfurique étendu donne naissance à la *m.-chloro-o.-oxyquinoléine* qui fond à 145°.

Dans sa préparation, il se fait une certaine quantité de *m.-a.-di-chloro-o.-oxyquinoléine* qui est en cristaux incolores, fondant à 179°.

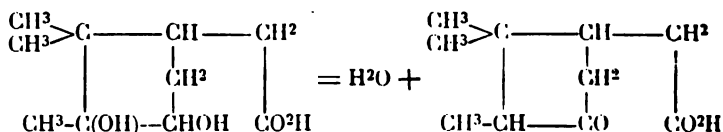
Quand on fait réagir le pentabromure de phosphore sur l'acide o.-oxyquinoléine-*a.-sulfurique*, on obtient le *m.-a.- β -tribromoquinoléine*; le pentachlorure de phosphore se comporte tout autrement; il se fait seulement l'*a.-chloro-o.-oxyquinoléine* qui fond à 125°.

L. BOUVEAULT.

Sur la constitution de l'acide isocamphoronique; F. TIEMANN
(*D. ch. G.*, t. 29, p. 2612). — L'auteur a constaté que l'acide α -campholénique auquel il a donné la constitution



oxydé par le permanganate de potassium fixe deux oxhydriles en donnant l'acide dioxidydro- α -campholénique qui se transforme aisément en acide pinonique

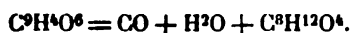


Ce même acide dioxidydrocampholénique, oxydé avec précaution par l'acide chromique et l'acide sulfurique en quantité suffisante pour dissoudre le sel de chrome, fournit l'acide *isorétocamphorique* (isooxycamphorique de Thiel), et enfin l'acide isocamphorique. L'auteur a étudié la constitution de ces deux acides, dans le but d'en conclure celles de l'acide pinonique et de l'acide α -campholénique.

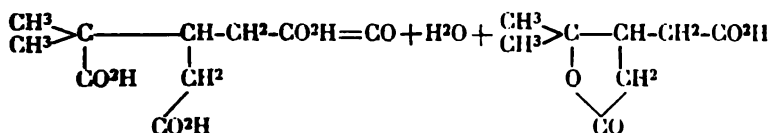
L'acide isocamphoronique $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ est un acide tribasique que le chlorure d'acétyle et les autres déshydratants transforment en un anhydride qui reste acide bibasique. On peut séparer l'anhydride par un traitement au chloroforme, qui le dissout, de l'acide lui-même qui est insoluble; mais sa grande tendance à s'hydrater à l'air humide fait qu'il n'a pu être obtenu pur.

L'acide anhydro-isocamphoronique ou l'acide lui-même dissous dans l'acide sulfurique concentré et chauffé à 100° dégage de l'oxyde de carbone; la solution sulfurique versée sur de la glace fournit une solution qui, épuisée avec le chloroforme, lui abandonne

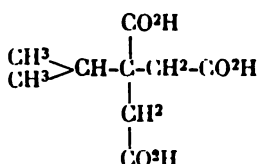
de l'acide terpénylique qui, hydraté, fond à 56° et, anhydre, à 88-90°.



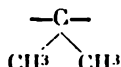
Ce dégagement d'oxyde de carbone avec formation d'acide terpénylique ne peut se comprendre qu'en donnant à l'acide isocamphoronique l'une des deux formules :



ou

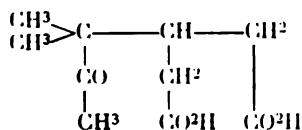


L'auteur rejette la seconde formule qui ne contient pas le groupement



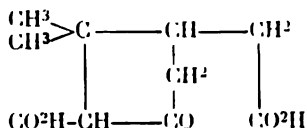
que l'on rencontre certainement dans les corps de cette famille.

La formule de l'acide isocamphoronique une fois établie, l'auteur en conclut pour l'acide isocétocamphorique



qui s'accorde bien avec les formules admises par l'auteur pour les acides α -campholéniqne et pinonique.

L'acide pinoylformique de Baeyer aurait, d'après l'auteur, la constitution



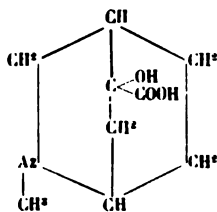
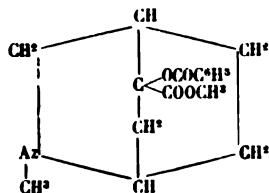
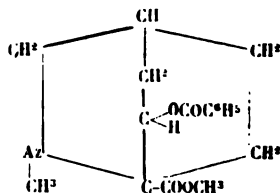
et l'on conçoit que, comme le montre l'expérience, il s'oxyde en donnant de l'acide isocamphoronique ; mais son isomérisation en acide homoterpénylformique, de même que celle de l'acide pino-

nique en *méthoéthylheptanonolide*, toutes deux établies par Baeyer, sont beaucoup plus difficiles à expliquer. I. BOUVEAULT.

Sur un isomère de la cocaïne ; R. WILLSTAETTER (*D. ch. G.*, t. 29, p, 2216 ; 21.9.96). — En partant de la tropinone, c'est-à-dire de l'acétone obtenue par oxydation ménagée de la tropine, on peut préparer, après fixation préalable d'acide cyanhydrique, toute une série de composés qui sont des isomères de la cocaïne ou de ses produits de dédoublement.

La cyanhydrine de la tropinone déjà décrite par l'auteur donne, par saponification, une combinaison neutre et cristallisée qui possède la composition de l'ecgonine, $C^9H^{15}AzO^3$, mais porte un carboxyle et un oxydyle rattachés au même carbone. Ce composé a été appelé α -ecgonine.

En l'éthérifiant et le benzoylant par la méthode appliquée à la cocaïne et à ses dérivés, on obtient un éther méthylique de l' α -ecgonine, une benzoyl- α -ecgonine, enfin une α -cocaïne. Ce dernier corps est dépourvu de l'action anesthésique de la cocaïne. On a :

I. α -Ecgonine.II. α -Cocaine.

III. Cocaine.

Il faut remarquer que, dans les dérivés des deux séries, on ne connaît pas la position des groupes substitués. D'après les recherches d'Einhorn, les dérivés iodométhylés de l'ecgonine se dédoublent, par l'action des alcalis aqueux, en diméthylamine et acides p.-méthylènedihydrobenzoïques. Les dérivés correspondants de l' α -ecgonine chauffés, dans les mêmes conditions avec les alcalis ou les acides minéraux, ne subissent d'autre modification que la saponification. Ils se rapprochent ainsi de l'iodométhylate de l'éther éthylique de l'acide pipécolique.

RTIE EXPÉRIMENTALE. — L' α -ecgonine $C^9H^{15}AzO^3$ s'obtient en nifiant la cyanhydrine de la tropinone par l'acide chlorhydrique entré, séparant le chlorhydrate formé du chlorure d'ammo- par l'alcool absolu et le décomposant par l'oxyde d'argent. Il élérable de transformer la cyanhydrine dans l'éther méth- de l' α -ecgonine, facile à isoler à l'état pur, et de saponifier r pour obtenir l' α -ecgonine.

te dernière est soluble dans l'eau à chaud, très soluble dans ol absolu, insoluble dans l'éther. Elle cristallise avec une ule d'eau qu'elle perd à 130° . Elle brunit ensuite et fond à en se décomposant. Sa solution aqueuse est neutre, possède aveur d'abord douce puis amère et donne, avec l'acide phos- olybdique, un précipité jaune floconneux.

solution d' α -ecgonine dans l'acide sulfurique concentré dé- de l'oxyde de carbone lorsqu'on la chauffe légèrement; l'ecgo- perd de l'eau dans les mêmes conditions. Chauffée avec le yde de plomb, l' α -ecgonine, non l'ecgonine, dégage de l'acide nique.

chloroplatinate fond à $223-224^\circ$. Le chloraurate à $183-184^\circ$ en composant.

ther méthylque de l' α -ecgonine, $C^{10}H^{17}AzO^3$, fond à 114° . de dans l'eau, dans les alcools éthylique et méthylque ainsi que le chloroforme, il est peu soluble dans l'éther et la ligroïne.

chlorhydrate, très soluble dans l'eau, ne précipite pas par le né mais donne un dépôt huileux avec l'iodure de potassium é.

picrate fond à $189-191^\circ$, le chloroplatinate à 204° et le chlo- te à $95-96^\circ$,

odométhylate $C^9H^{15}AzO^3.CH^3I$ fond à $201-202^\circ$ en se décom- it, avec formation de diméthylamine, sans autre produit net doublement.

chloraurate du chlorométhylate de l'éther méthylque de l' α - nine $C^{10}H^{17}AzO^3.CH^3Cl.AuCl^3$, s'obtient par digestion de l'io- thylate avec du chlorure d'argent et précipitation du chloro- ylate par le chlorure d'or. Il fond à 120° .

benzoyl- α -ecgonine $C^{11}H^{15}AzO^3.CO^2C^6H^5$, cristallise avec $2O$ qu'elle perd à 130° et fond à 209° en se décomposant.

cocaïne $C^{17}H^{21}AzO^4$, s'obtient en traitant l'éther méthylque -ecgonine par le chlorure de benzoyle en solution benzénique. chauffe pendant quatre heures, au bain-marie, avec réfrigérant ux. Le chlorhydrate d' α -cocaïne se sépare à l'état huileux. Le éne est séparé par addition d'eau et le chlorhydrate de la

base décomposé par la soude. L' α -cocaïne extraite par l'éther présente alors sous forme d'une huile qui ne tarde pas à cristalliser. Elle fond à 87-88°.

Presque insoluble dans l'eau froide, elle est très soluble dans les liquides organiques. Son chlorhydrate donne avec le bichlorure de mercure un précipité floconneux soluble dans l'alcool et l'acide chlorhydrique en excès; avec l'acide phosphomolybdique, il donne un précipité jaune, insoluble dans l'acide chlorhydrique. Le tannin donne un précipité blanc, mais seulement en solution concentrée.

Le chlorhydrate d' α -cocaïne fond à 180° et l'iodhydrate à 192°, et se décomposant.

Le picrate, à peu près insoluble, fond à 195°, le chloraurate à 222° et le chloroplatinate à 220°.

L'iodométhylate d' α -cocaïne $C^{17}H^{24}AzO^4.CH^3I$, fond à 202° et se dédouble lorsqu'on le chauffe avec une solution alcaline. Il perd alors de l'acide benzoïque.

L' α -cocaéthylène $C^{18}H^{23}AzO^4$, est le dérivé benzoylé de l'éther éthylique de l' α -cocaïne. Comme cet éther, il n'existe qu'à l'état huileux. Son chloraurate et son chloroplatinate cristallisent en petites feuilles solubles dans l'alcool et l'eau chaude. Le premier fond à 188° le second à 215°.

A. DESGREZ.

Sur l'action du brome sur la tropinone; R. WILLSTAETTER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2228; 21.9.96). — *Tétrabromotropinone* $C^8H^9Br^4OAz$. — Le brome pur agit sur la tropinone avec énergie en donnant un produit charbonneux. La réaction est beaucoup moins vive si on opère en solution chloroformique; il se dégage de l'acide bromhydrique et se dépose un composé huileux qui cristallise peu à peu. Le même corps s'obtient facilement en exposant, sous une cloche, aux vapeurs de brome, du bromhydrate de tropinone bien sec. La réaction se fait lentement, en quelques jours, et le composé cristallisé qui prend naissance renferme quatre atomes de brome. C'est la tétrabromotropinone $C^8H^9AzOBr^4$.

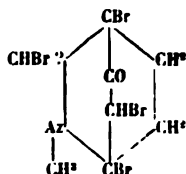
Insoluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique concentré et les alcalis, ce corps est soluble dans l'éther, le benzène, l'acétone, le chloroforme et l'alcool chaud. Il fond à 164° et se décompose vers 190° en dégageant de l'acide bromhydrique et laissant un résidu charbonneux.

Traité par l'acide azotique concentré, il est oxydé quantitativement et donne la tribromopyridine $C^5H^2Br^3Az$, fondant à 167-168°. On ne connaissait pas jusqu'à présent de tribromopyridine; celle-ci ne donne pas de réaction basique et présente une grande stabilité.

Insoluble dans l'eau et la ligroïne, elle se dissout dans l'alcool chaud, le benzène, le chloroforme, l'éther acétique, l'acide acétique et l'éther ordinaire. Elle se dissout très difficilement dans l'acide chlorhydrique chaud et concentré.

Par sa réaction sur le brome, la tropinone diffère notablement de son homologue, la n.-méthylgranatonine (pseudopellétérine de Tanret) à laquelle elle ressemble beaucoup, sous d'autres rapports. Cet alcaloïde, en effet, de formule $C^9H^{13}AzO$, donne avec le brome un dérivé $C^9H^{13}BrAzO^3$ dont la nature reste inexpliquée.

Le résultat de l'oxydation indiqué plus haut montre que, dans la tétrabromotropinone, un atome de brome se trouve engagé dans la chaîne de carbone contenant le groupe carbonyle, les trois autres se trouvant dans le noyau pipéridique :



Par l'action de l'acide nitrique, il y a séparation du carbonyle avec le carbone voisin de la chaîne centrale, deshydrogénation de la n.-méthyltribromotétrahydropyridine qui se forme transitoirement et formation du dérivé pyridique. L'un des atomes de brome de la tribromopyridine doit se trouver en α , et un deuxième en position β .

M. Ladenburg a déjà obtenu un résultat analogue en transformant, par l'action du brome à 165° , le bromhydrate de tropidine en dibromopyridine.

A. DESGREZ.

Sur les dérivés de l'isonarcotine; C. LIEBERMANN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2040; 21.9.96). — *Isonarcotine bromée*. — Ce composé s'obtient en faisant réagir, en présence de l'acide sulfurique, l'acide opianique bromé sur l'hydrocotarnine. L'opération se fait dans la glace et donne une combinaison qui se précipite lorsqu'on ajoute de l'eau, mais se redissout dans un excès. La solution, alcalinisée par la soude, laisse déposer une base dont le rendement atteint 60 à 70 0/0 de la théorie. Cette base fond à 175° et correspond à la formule :

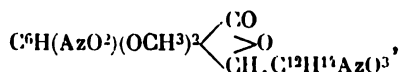


Elle se distingue de l'isonarcotine en ce qu'elle ne donne pas de

coloration pourpre avec l'acide sulfurique, mais seulement une coloration jaune faible.

L'auteur espérait obtenir, dans cette réaction, un dérivé non de l'isonarcotine, mais de la narcotine. En enlevant le brome par l'acide chlorhydrique et la poudre de zinc, il n'a réussi à isoler que de l'isonarcotine. La combinaison bromée précédente est précipitée par la potasse de ses solutions, sans se dissoudre dans un excès; ce qui prouve encore, comme l'indique la formule donnée, qu'elle ne renferme pas de carboxyle à l'état de liberté.

L'auteur a préparé également une nitro-isonarcotine



qui fond à 205°.

Méthylnorisonarcotine $\text{C}^6\text{H}^2(\text{OCH}^3)(\text{OH}) \begin{array}{l} \text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}=\text{C}^{12}\text{H}^{13}\text{AzO}^3 \end{array}$

S'obtient en condensant, comme dans les cas précédents, l'acide méthylnoropianique avec l'hydrocotarnine. La réaction est terminée en deux heures, à froid. Pour purifier la combinaison formée on en fait le sel de sodium que l'on traite ensuite par l'acide chlorhydrique en excès. Le chlorhydrate de la base décomposé par la soude donne la méthylnorisonarcotine, sous forme d'une poudre qui perd, à 75-80°, une molécule d'eau et cristallise, dans le benzène, en donnant le composé $\text{C}^{21}\text{H}^{21}\text{AzO}^7 \mid \frac{1}{2} \text{C}^6\text{H}^6$. Le benzène se sépare peu à peu par un séjour prolongé de la substance dans un exsiccateur sur la paraffine. La base fond alors à 208°. Elle donne avec l'acide sulfurique concentré la même coloration pourpre que l'isonarcotine, ce qui prouve que sa formule se rattache également à celle de cette base.

Le composé sodique $\text{C}^6\text{H}^2(\text{OCH}^3)(\text{OH}) \begin{array}{l} \text{CO}^2\text{Na} \\ \text{CH}=\text{C}^{12}\text{H}^{13}\text{AzO}^3 \end{array}$ est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, mais cristallise très bien dans l'alcool amylique.

L'auteur a préparé le chlorhydrate et le chloroplatinate de méthylnorisocotarnine.

On obtient une oxybenzylhydrocotarnine



en faisant réagir l'aldéhyde benzylique sur l'hydrocotarnine dans les conditions déjà indiquées pour l'isonarcotine. La base obtenue fond à 240° et se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une faible coloration jaune. L'aldéhyde cinnamique réagit, d'une façon analogue, sur l'hydrocotarnine.

A. DESGREZ.

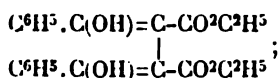
CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur les caractères qui décident de l'allure de la courbe de plissement dans le cas d'un mélange de deux substances ; J. D. VAN DER VAALS (*Arch. néerl.*, t. 30, p. 266 ; 12.96).

Etudes sur la tautomérie. Isoméries dans les éthers diacylsucciniques ; L. KNORR (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 293, p. 70 à 120). —

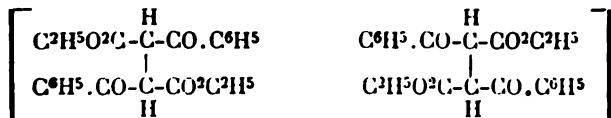
I. ETHERS DIBENZOYLSUCCINIQUES. — On en a obtenu jusqu'à présent trois isomères :

L'éther α , offrant la forme *cétonique*



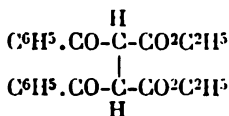
c'est un éther *bisphényloxyacrylique*.

L'éther β , modification cétonique inactive, à point de fusion élevé (130°)



correspondant à l'acide *paratartrique*.

L'éther γ , autre forme cétonique inactive (fusible à 75°) correspondant à l'acide *mésotartrique*. C'est l'éther *méso* ou *antidibenzoylsuccinique*

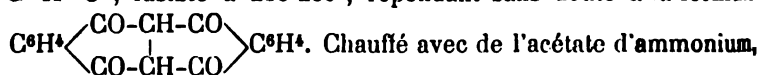


Les propriétés de ces trois isomères répondent aux exigences de la théorie. Les deux modifications inactives β et γ diffèrent dans leurs propriétés physiques (fusion, solubilité), mais sont *chimiquement* semblables.

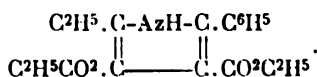
Mais l'éther α en diffère aussi bien chimiquement que physiquement. Il est liquide, à réaction acide et est soluble dans CO^3Na^3 , tandis que les éthers cétoniques sont neutres et insolubles dans CO^3Na^3 . Il se transforme lentement ou plus rapidement dans cer-

taines circonstances en un mélange des éthers β et γ . D'autre part, ceux-ci fournissent l'un et l'autre l'éther α , par l'action de l'éthylate de sodium.

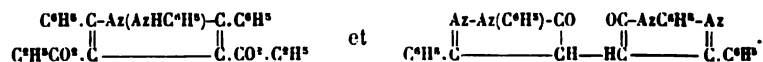
Éther β ou paradibenzoylsuccinique. — L'auteur décrit sa préparation en partant de l'éther benzoylacétique (action du sodium, puis de l'iode sur l'éther sodé). Le point de fusion de l'éther brut est très vague, entre 95 et 115°; mais une série de cristallisations le dédouble en éther β , fusible à 128-130°, et en éther α , fusible à 75°; la chaleur le transforme en un *dérivé quinonique* $C^{18}H^{10}O^4$, fusible à 288-289°, répondant sans doute à la formule



Chauffé avec de l'acétate d'ammonium, l'éther β fournit l'éther 2.5-diphénylpyrrol-3.4-dicarbonique



Chauffé avec de la phénylhydrazine, en solution acétique, il donne naissance simultanément à l'éther *phénylamido-2.5-diphénylpyrrol-3.4-dicarbonique*, fusible à 184-185°, et à la *bisphénylpyrazolone*, fusible à 316-317° :



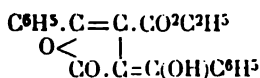
Cette dernière se forme seule en solution *alcoolique*. Traité par C^2H^5ONa , l'éther β fournit le sel de sodium de l'éther α en petits cristaux d'un jaune serin; ce dernier, traité en solution aqueuse par CO^2 , donne un mélange des éthers β et γ . Une transformation partielle en éther α se produit à 170°.

Éther γ ou antibenzoylsuccinique. — On a vu les circonstances de sa production. Il est beaucoup plus soluble que l'éther β dans tous les dissolvants. Sa transformation en α commence vers 150-160° et la transformation complète n'a lieu que par l'action de l'éthylate de sodium.

Éther α ou bisphényloxyacrylique. — Le sel de sodium déjà cité est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Les cristaux renferment $C^{22}H^{20}Na^2O^6 + 2C^2H^6O$. L'acide sulfurique ajouté à la solution aqueuse en sépare l'éther libre sous forme d'une huile épaisse, très peu soluble dans l'eau, d'un jaune verdâtre. C'est un composé assez instable qui, déjà à la température ordinaire, se transforme lentement en β et γ ; cette transformation est rapide à 130°. Elle se produit aussi peu à peu dans la

solution aqueuse ou alcoolique, mais les solutions dans l'éther et le benzène sont très stables.

Dans certaines circonstances, encore mal précisées, l'éthylate de sodium saponifie partiellement l'éther α et donne une *lactone* α -dibenzoylsuccinique

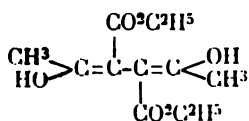


qui cristallise en prismes orthorhombiques fusibles à 64-68°.

II. SUR LES ÉTHERS DIACÉTOSUCCINIQUES ISOMÈRES. — Ces isomères correspondent à ceux des éthers benzoylsucciniques α , β et γ .

L'éther décrit par Rügheimer en 1874 constitue, d'après ses caractères, l'éther β ou *para*; il fond à 88°, mais ce point est peu précis, car il y a d'abord ramollissement. Cette incertitude tient à la transformation dans la forme énolique α et le point observé indique la température à laquelle l'éther β cesse d'être stable. L'éther γ (voir plus loin) offre de même un point de fusion *apparent*.

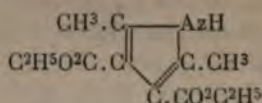
Éther α ou bisoxycrotonique



— Son sel de sodium $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{Na}^2\text{O}^6$ se dépose à l'état cristallin lorsqu'on traite l'éther β en solution alcoolique par l'éthylate de sodium; ou par l'action du sodium sur l'éther β en solution éthérée. Pour mettre l'éther α en liberté, on agite la solution de ce sel avec SO^4H^2 et de l'éther. La solution éthérée, lavée à l'eau, puis séchée sur du chlorure de calcium, laisse l'éther α par évaporation. C'est une huile caractérisée par sa solubilité dans CO^2Na^2 et par la coloration rouge qu'elle donne avec Fe^2Cl^6 . L'éther α est stable dans sa solution éthérée ou benzénique, mais, en solution alcoolique, il tend à se transformer dans les modifications cétoniques, ce qui a aussi lieu lorsqu'on le chauffe seul au delà de 60°, et cela brusquement; au-dessous de cette température, la transformation a lieu lentement.

Si l'on traite la solution alcoolique du sel de sodium par l'éthylate de sodium, il se forme, suivant la durée de l'action et le degré de saponification, de l'éther ou de l'acide isocarboxypyrrotritarique. Décomposé par un acide énergique, il donne des dérivés de la

furfurone. Enfin l'action de l'ammoniaque aqueuse fournit l'éther diméthylpyrrol-dicarbonique



L'éther γ ou *anti* fond en apparence à 68°; il se forme avec l'éther β dans la transformation de l'éther α et peut être isolé de β par cristallisation.

III. CONCLUSIONS. — L'auteur émet l'opinion que les composés tautomères constituent des mélanges d'isomères à une température située au delà de la limite de stabilité des parties constituantes. Ainsi la limite de stabilité de l'éther α -diacétosuccinique est située à 60°; celle de l'acide β , à 85°, et celle de l'acide γ , à 66°. Audessous de 60°, les trois formes peuvent exister: entre 60 et 68°, seulement β et γ , et entre 68 et 85°, seulement β . Au delà de 90°, on a une substance *tautomère* qui renferme la forme énolique et les formes cétoniques dans un état d'équilibre mobile.

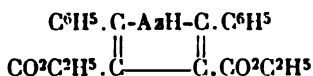
IV. SUR LES ACIDES DIACÉTOSUCCINIQUES ISOMÈRES; L. KNORR et J. SCHMIDT. — M. Knorr a fait connaître un acide diacétosuccinique fusible à 160°, obtenu par saponification de l'éther [*Bull.* (3), t. 1, p. 805]. Cet acide, désigné précédemment par α [Knorr et Haber, *Bull.* (3), t. 11, p. 1209], constitue l'acide γ . Celui-ci fournit, par transposition, un acide β fusible à 185°; enfin, l'acide isocarbopyrotétrique décrit par Knorr et Haber (*loc. cit.*) constitue la lactone d'un autre acide acétosuccinique, l'acide α .

Acide γ -diacétosuccinique $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^6$. — Sa préparation a déjà été décrite.

Dans cette préparation, le produit principal est un sirop acide qui, par distillation, donne un acide cristallisable en aiguilles, renfermant $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^4$, qui résulte sans doute d'une décomposition d'un acide diacétosuccinique par élimination de CO^2 . Le sel d'argent $\text{C}^8\text{H}^8\text{Ag}^2\text{O}^6$ est un précipité amorphe. Le sel de phénylhydrazine $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^6.2\text{C}^6\text{H}^8\text{Az}^2$ est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Les auteurs ont obtenu une fois l'acide éther $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^6$, par saponification incomplète de l'acide diacétosuccinique. Cet acide-éther cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther en lamelles fusibles à 150-152°. L'action de HCl ou de SO^4H^2 concentré, à 170°, transforme cet éther-acide comme l'acide γ lui-même en acide β -diacétosuccinique fusible à 185°, moins soluble

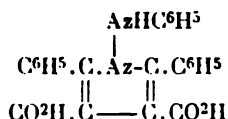
dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique. Il cristallise en cubes parents.

ACTION DE AzH^3 ET DE LA PHÉNYLHYDRAZINE ET ACTION DE LA BR SUR LES ÉTHERS β ET γ DIBENZOYLSUCCINIQUE; J. SCHMIDT.
tion de AzH^3 . — En chauffant une solution acétique des deux avec de l'acétate d'ammonium, on obtient l'éther 2.5-diphénylpyrrol-3.4-dicarbonique



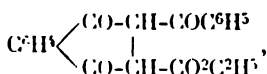
istallise dans l'alcool en prismes fusibles à 151-152°, peu es dans l'éther, insolubles dans l'eau.

ion de la phénylhydrazine. — En solution alcoolique, l'éther γ) est converti en *bisdiphénylpyrazolone* [Bull. (3), t. 11, 14]. En solution acétique, on obtient, en outre, dans la r filtrée, l'éther *phénylamido-diphénylpyrrol-dicarbonique* Az^2O^4 qui cristallise en lamelles soyeuses fusibles à 184-3a saponification fournit l'acide



istallise dans l'alcool en petits cristaux et qui fond à 154° effervescence.

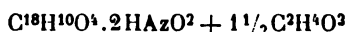
ion de la chaleur. — Chauffé à 280°, l'éther fusible à 128° le dérivé quinonique $C^{18}H^{10}O^4$, signalé plus haut. Comme t intermédiaire, on obtient une petite quantité de l'anhydride *dibenzoylsuccinique*



istallise en rhomboédres minuscules, fusibles à 198-200° en composant, un peu soluble dans les dissolvants ordinaires, une fluorescence verte.

ormation de la combinaison quinonique $C^{18}H^{10}O^4$ a lieu avec is éthers isomériques. Traitée par AzH^3 aqueux à 100°, la e fournit un composé $C^{18}H^{13}AzO^4$, précipitable par HCl et lisable dans l'alcool en prismes orthorhombiques jaunes s à 202-203° en se décomposant; ce corps réduit le nitrate

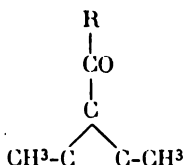
d'argent. La réduction de la quinone par la poudre de zinc et l'acide acétique donne un produit amorphe, soluble dans CHCl_3 , précipitable par la ligroïne, fusible entre 138 et 150° et offrant les caractères d'une hydroquinone. L'action de l'acide azoteux sur la solution acétique fournit un produit d'addition



cristallisable en prismes incolores, très peu soluble dans les dissolvants à froid et décomposable à chaud. En solution étherée, la quinone est transformée par AzO^2H , d'abord en un produit d'addition, puis en *acide benzoylpyruvique*, réaction encore inexpliquée.

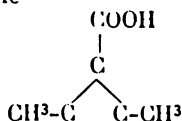
ED. WILLM.

Nouvelles recherches sur les corps cétoniques diorthosubstitués ; V. MEYER et G. PAVIA (*D. ch., G.*, t. 29, p. 2564, 9.11.96). — V. Meyer a déjà démontré que les cétones cycliques de la formule générale suivantes :



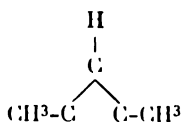
(R est un radical alcoylique) ne donnent ni oxime, ni hydrazone.

Les acides de la formule



ne donnent pas (ou très difficilement) d'éthers par l'action de HCl sur leur solution alcoolique.

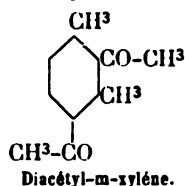
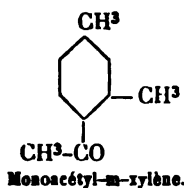
Les auteurs ont trouvé que ce groupe



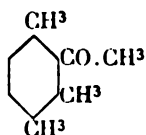
qui entrave certaines réactions, en facilite d'autres ; ainsi la réaction de Friedel et Crafts est facilitée par ce groupement.

Le benzène, le toluène, l'ortho et le paraxylène ne donnent pas de dérivé diacétylé avec le chlorure d'acétyle et le chlorure d'alu-

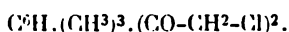
um, tandis que le mésitylène ou l'acétomésitylène donnent une grande facilité un dérivé diacétylé
 métaxylyène donne en petite quantité (2-3 0/0) une dicétone;
 est de même du monoacétyl-m.-xylène
 diacétyl-m.-xylène est fusible à 108° et bout à 306°.



pseudocumène ne donne pas de dérivé diacétylé. Il est donc probable que le dérivé monoacétylé n'a pas la constitution

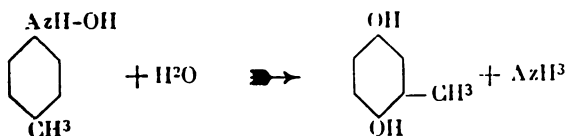


triéthylbenzène symétrique donne un dérivé diacétylé bien utilisé. Il en est de même de l'éthylmésitylène. Le mésitylène, avec le chlorure d'acétyle chloré, un dérivé de la formule



diacétylation est donc un moyen très commode pour savoir si le benzène est substitué par des restes de carbures gras dans les positions 1.3.5 ou non.

Cette nouvelle méthode est appliquée par les auteurs à résoudre le problème suivant : Lucas et Sohn ont démontré presque en même temps, qu'en introduisant un groupe carboxylique dans le mésitylène il se forme, en même temps que l'acide mésitylène carbonique, une petite quantité d'acide hémellithène-carbonique. Hantzsch a tiré la conclusion que le mésitylène préparé au moyen de l'acétone contient un peu d'hémellithol. V. Meyer croit, au contraire, que l'introduction du groupe COOH amène la formation d'un acide hémellithol. Bamberger a démontré, en effet, la facilité de migration des groupes CH_3 .



Le mésitylène doit donner un dérivé diacétylé, tandis que l'hémellithène ne peut donner qu'un dérivé monoacétylé. Le mésitylène préparé par l'acétone n'a donné, jusqu'à présent, qu'un dérivé diacétylé.

G. F. JAUBERT.

Isomérisie de position et activité optique. Pouvoirs rotatoires comparés des dibenzoyl- et ditoluyltartrates; Percy FRANKLAND et Frederick MALCOLM-WHARTON (*Chem. Soc.*, t. 64, p. 1583) [12.96]. — Les auteurs ont montré récemment que l'effet rotatoire du radical paratoluyll est plus marqué que celui du méthyl et l'influence de celui-ci plus grande que celle du groupe orthotoluyll. Si on suppose que le centre de gravité du noyau benzénique coïncide avec le centre géométrique de l'hexagone, il est clair que dans la substitution para le centre de gravité est situé le plus loin possible du groupe CO qui unit le radical toluyll au carbone asymétrique. La rotation plus grande du dérivé para confirme donc la loi de Guey.

Les auteurs se sont proposé de comparer les dibenzoyltartrate aux toluyltartrates, la conception énoncée plus haut indiquant que les dibenzoyltartrates doivent avoir un pouvoir rotatoire plus élevé que les orthotoluyltartrates.

Ils ont préparé le dibenzoyltartrate de méthyle par l'action du chlorure de benzoyle sur le tartrate de méthyle (obtenu par la méthode à l'acide chlorhydrique).

Cet éther fond à 135°,5 après recristallisation dans l'alcool méthylique et distille à 275-282° sous 10 millimètres environ. Les rotations observées furent :

A 100°.....	$[\alpha]_D = -72,56$	(1) $[\delta]_D = -589$
A 137°.....	— 66,84	— 531
A 183°.....	— 58,94	— 456,5

Le dibenzoyltartrate d'éthyle fut préparé de même; il fond à 6 et distille à 270-280° sous 10 millimètres environ. Les rotations trouvées furent :

A 1°,3.....	$[\alpha]_D = -56,36$	$[\delta]_D = -477,5$
A 60°.....	— 62,28	— 513
A 136°.....	— 56,72	— 450
A 182°.....	— 51,66	— 399,5

(1) $[\delta]_D$ est la déviation moléculaire de Guey, calculée d'après la formule

$$[\delta]_D = \frac{a}{l} \sqrt{\frac{M}{d}},$$

dans laquelle a = la rotation observée, l = la longueur du tube, M = poids moléculaire et d = densité.

Ces chiffres montrent que le pouvoir rotatoire passe par un maximum qui se trouve précisément à une température voisine du point de fusion de la substance, soit 62°,5.

Les auteurs représentent en un tableau, auquel nous renvoyons le lecteur, les déviations moléculaires des ortho, méta et paraditoluyltartrates de méthyle et d'éthyle.

En comparant ces divers éthers avec les dibenzoyltartrates de méthyle et d'éthyle étudiés plus haut, on trouve, en les rangeant suivant leurs rotations spécifiques ou leurs déviations moléculaires décroissantes, l'ordre suivant :

Para ditoluyltartrate de méthyle	
Méta	—
Dibenzoyltartrate	—
Orthoditoluyltartrate	—

L'ordre est le même pour les éthers éthylés, à condition que l'on considère les rotations à des températures supérieures aux points de fusion de ces corps.

A. VALEUR.

Sur l'azote asymétrique; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2706, [14.12.96]. — L'auteur a annoncé antérieurement qu'il ne lui avait pas été possible de préparer l'isoconicine pure; elle est toujours mélangée de *d*-conicine.

Wolfenstein a confirmé cette dernière particularité en montrant que l'un des chloroplatinates isolés par l'auteur est celui de la *d*-conicine; quant à l'autre, c'est le chloroplatinate de la conicine racémique: il en conclut que l'isoconicine n'existe pas et que c'est à un mélange de conicine droite et racémique que l'auteur a eu affaire.

M. Ladenburg s'élève contre cette conclusion et rassemble à l'appui de l'existence d'un isomère nouveau les preuves expérimentales suivantes :

1° Les conicines ou leurs mélanges donnent des chloroplatinates huileux en l'absence d'acide chlorhydrique, cristallins lorsqu'on a opéré en présence de beaucoup d'alcool libre, immédiatement solubles dans le mélange d'éther (2 vol.) et d'alcool (1 vol.). Au contraire, après traitement à la poudre de zinc, on obtient un chloroplatinate cristallisé insoluble dans le mélange éthéro-alcoolique;

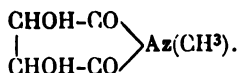
2° La conicine naturelle, transformée en bitartrate qu'on purifie par cristallisation, puis retirée de ce composé, a un pouvoir rotatoire plus élevé qu'au début, 15°,6. De la base synthétique, on peut, par la même méthode, arriver au pouvoir rotatoire 18°,3 nota-

blement plus élevé. Cela s'explique en supposant que la base naturelle renferme une base moins dextrogyre, l'isoconicine, qu'on ne peut complètement éliminer par cristallisation du bitartrate ;

3° Le pouvoir rotatoire très élevé de la benzoylisoconicine ne peut s'expliquer par des combinaisons de pouvoir rotatoire des benzoylconicines droite et racémique.

L. SIMON.

Sur l'azote asymétrique (V); A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 29, p. 270; 14. 12. 96). — *Méthyltartramide*. — Le bitartrate de méthylamine fond à 170° en se décomposant et en fournissant le méthyltartramide



Elle fond à 178° et son pouvoir rotatoire est représenté par la formule

$$[\alpha]_D = 167,53 + 0,2877q.$$

Dans les eaux-mères cristallise un produit isomère du précédent, d'apparence bien définie, mais qui fond à 152-153° et a un pouvoir rotatoire assez variable, représenté par

$$[\alpha]_D = 63,02 + 0,4659q.$$

Après recherches, on a reconnu que c'était un mélange de l'imide précédente avec celle de l'acide racémique ou de l'acide inactif par nature.

Ethyltartramide — Elle fond à 171-172° et est souillée d'un isomère fondant à 160-162°, dont on peut répéter ce qui vient d'être dit plus haut.

Benzoylméthyltartramide. — Le chlorure de benzoyle donne difficilement le produit monobenzoylé, mais très aisément le dérivé dibenzoylé. Le produit cristallise dans l'alcool, renferme de l'alcool de cristallisation et répond à la formule



Si on lui fait perdre l'alcool de cristallisation à 100°, on a une masse fondue vitreuse fondant à 56°; c'est l' α -dibenzoyltartrométhylimide. Si on élimine l'alcool à 60° sans fusion on a un résidu fondant à 106-107°, que l'auteur considère comme distinct et auquel il donne le nom de combinaison β .

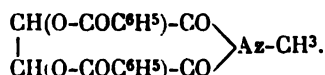
La combinaison α se transforme spontanément à la longue en β , plus rapidement si on chauffe en maintenant la température au-dessous du point de fusion.

pris par l'alcool, les deux corps redonnent le composé pri-

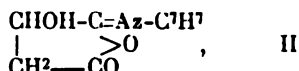
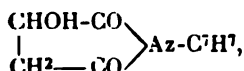
Les pouvoirs rotatoires des deux échantillons sont très voisins :

Concentration.	α.	β.
7.93.....	183.9	188.8
15.83.....	185.7	189.8

pendant l'auteur admet, *provisoirement il est vrai*, que l'isomérie est d'ordre chimique et qu'elle est due sans doute à l'azote tétrique.



ARTICLE THÉORIQUE. — Ces essais ont été effectués dans le but de rechercher des phénomènes isomériques analogues à ceux présentés par les conicines et les isoconicines. Les imides substituées semblent d'autant mieux se prêter à ce genre de recherches, que l'auteur avait réussi déjà à obtenir deux benzylmalimides isomères auxquelles il attribuait les structures différentes (I et II).



Les deux isomères que Vant' Hoff les considérait comme stéréoisomères de par leur formule (I).

Les isomères de ce genre, dit l'auteur (1), n'ont jamais été obtenus jusqu'ici sur des acides inactifs; des recherches sont entamées relativement aux acides succinique, malique, inactif, méso-que et tartrique.

Le résultat des recherches relatives à l'acide tartrique est que l'imide se présente sous une forme et une seule.

Par conséquent, on est fondé à croire qu'il n'y a pas isomérie de structure, mais stéréoisomérie. Les deux benzylmalimides sont un nouvel exemple d'isomérie due à l'azote asymétrique.

L'on tient compte des benzoyltartrométhylimides, on a trois cas de phénomènes isomériques dus à l'azote asymétrique.

Ceci donne l'occasion à l'auteur de préciser sa conception de l'isomérie asymétrique (2); il ne croit pas à l'existence de combinaisons

D. ch. G., t. 29, p. 274.

Cette manière de voir est précisément celle que j'ai exprimée à propos de l'isomérie des isoconicines (ce Bull. t. 10, p. 761 et t. 9, p. 952).

L. SIMON.

sons azotées actives ne renfermant pas d'atome de carbone asymétrique; au contraire, la présence d'un atome de carbone asymétrique est capable de susciter l'asymétrie de l'azote. L. SIMON.

Recherches sur l'acide hypoazoteux; A. HANTZSCH et L. KAUFMANN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 292, p. 317-340). — Les auteurs ont entrepris ces recherches en raison des relations de l'acide hypoazoteux avec les combinaisons diazoïques, représentées par l'acide diazoïque $\text{HOAz}=\text{AzOH}$ et avec la nitramide de Thiele $\text{AzH}^2.\text{AzO}^2$ qui en représente un isomère. Après avoir rappelé les divers modes de production de l'acide hypoazoteux, ils décrivent le procédé qu'ils ont employé pour préparer l'hypoazotite d'argent. Dans une solution, placée dans un mélange réfrigérant, de 20 gr. AzO^2Na du commerce et de 10 grammes NaOH dans 200 centimètres cubes d'eau, ils laissent tomber lentement un amalgame liquide de sodium renfermant 16 grammes Na pour 2^{kg} , 500 Hg , l'opération dure trois quarts d'heure et est régularisée par un agitateur. On neutralise en grande partie la solution par AzO^2H et on la traite par l'oxyde de mercure pour la priver d'hydroxylamine. On neutralise ensuite exactement le liquide filtré et on l'additionne d'azotate d'argent qui donne un précipité jaune d'hypoazotite à peu près pur. Ce sel ne s'altère pas à la lumière diffuse; il ne détone pas à 150° , comme l'a indiqué M. van der Plaats.

L'acide hypoazoteux n'était connu jusqu'à présent qu'en solution aqueuse. Les auteurs l'ont obtenu à l'état solide, comme aussi M. Piloty (*Bull.*, t. 29, p. 1566). Pour l'obtenir à cet état, on ajoute l'hypoazotite d'argent bien sec à une solution de HCl dans l'éther bien anhydre, puis on évapore la solution dans le vide à basse température, en présence de SO^2H^2 et de KOH pour exclure toute humidité et toute vapeur acide. L'acide hypoazoteux reste sous forme de lamelles. Il est très explosif, détone par le frottement au contact de la potasse et, spontanément, à 6° lorsqu'il n'est plus mouillé par de l'éther. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, dans le chloroforme et dans le benzène, peu dans la ligroïne. Dissous il est beaucoup plus stable; sa décomposition est rapide à 25° . La stabilité à 0° est suffisante pour qu'on ait pu déterminer par cryoscopie son poids moléculaire. La solution a été obtenue en ajoutant à saturation de l'hypoazotite d'argent à de l'eau contenant une quantité déterminée de HCl . L'abaissement du point de congélation de l'eau a conduit au poids moléculaire 59; la formule $\text{HOAz} : \text{AzOH}$ indique 62. La neutralité par le baryte est atteinte, pour le phénolphthaléine, lorsque se produit le sel $\text{HBa}(\text{Az}^2\text{O}^2)^2$. La

solution du sel de sodium NaHAz^2O^3 le dédouble peu à peu en Az^2O et NaOH .

La solution récente d'acide hypoazoteux libre ne bleuit qu'à la longue l'acide ioduré, additionné d'acide acétique, et le bleuissement est instantané si la solution a été conservée longtemps. M. Thum est arrivé au même résultat (*Bull.* (3), t. 44, p. 2).

Hypoazotite d'ammonium $\text{HOAz} : \text{AzOAzH}^3$. — Il a été obtenu en neutralisant par AzH^3 sec la solution éthérée de l'acide libre. Il fond à $64-65^\circ$ en se décomposant tumultueusement. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool avec une réaction alcaline. Sa solution, comme le sel solide, se décompose peu à peu avec formation de AzH^3 , H^2O et Az^2O . Le sel biammoniacal n'a pas pu être obtenu.

Hypoazotite de benzyle. — Il a été préparé par l'iodure de benzyle et le sel d'argent, en présence d'éther. Le résidu de la solution éthérée laisse l'hypoazotite de benzyle qui, recristallise dans la ligroïne en lamelles ayant pour composition $(\text{C}^7\text{H}^7)^2\text{Az}^2\text{O}^3$ (détermination cryoscopique). Il est volatil à la température ordinaire et fond à $43-45^\circ$ en se décomposant ; il fait explosion par le frottement et lorsqu'on le chauffe brusquement à 60° . La décomposition de l'éther par la chaleur, seul ou dissous dans le méthanol, paraît se faire d'après l'équation :



La décomposition de l'acide hypoazoteux n'a pas lieu uniquement en Az^2O et H^2O . Une portion se décompose d'après l'équation



avec réactions secondaires de AzH^3 sur Az^2O^3 et de l'eau sur l'acide azoteux. C'est ce qui explique pourquoi la réaction de l'acide hypoazoteux sur l'iodure de potassium n'a lieu qu'après un certain temps.

Conductibilité électrique. — Elle est très faible au début, mais augmente peu à peu avec la durée du courant (voir le Mémoire).

Nitramide. — Son poids moléculaire $\text{Az}^2\text{O}^3\text{H}^2$ a été contrôlé par la méthode cryoscopique. Sa conductibilité électrique ($\lambda = \infty 2$) est encore un peu plus faible que celle de l'acide hypoazoteux ; elle constitue donc un acide encore moins énergique.

Les tentatives faites pour convertir la nitramide en acide hypoazoteux, ou réciproquement, sont restées sans résultats.

	FER PRIMITIF.	FER TRANSFORMÉ.
Densité.....	6,9	2,1 à 2,5
Silice.....	1.74 %	10.6 à 17.9 %
Carbone.....	3.46	9.7 18.2
Eau.....	»	8.4 12.5
Sulfure ferreux.....	»	0.3 1.2
Anhydride sulfurique.....	»	1.4 3.08
Soufre total.....	0.15	»
Anhydride phosphorique.....	»	1.6 2.3
Phosphore.....	0.38	»
Chaux.....	0.76	0.9 1.3
Magnésie.....	0.24	0.3 0.8
Oxyde de manganèse.....	0.63	0.3 1.9
Fer métallique et carburé.....	92.54	22.8 26.5
Oxyde ferreux.....	»	25.8 27.9

Le fer se trouve en petite quantité à l'état métallique, et pour le reste à l'état de sulfate ou de sulfure ferreux ou de carbure FeC .

L'analyse de l'eau qui remplissait la mine a fourni les résultats suivants :

	Grammes par litre.
Acide sulfurique total.....	0,4551
— libre.....	0,0230
Calcium.....	0,0419
Silice.....	0,0153
Magnésium.....	0,0222
Chlore.....	0,0284
Arsenic.....	0,00005
Fer, alumine et manganèse.....	0,0096

On peut maintenant s'expliquer facilement la transformation du fer forgé :

Les pyrites renfermés dans la houille s'oxydent d'abord en donnant un mélange de soufre, de sulfate ferreux et d'acide sulfurique libre ; ce dernier attaque le fer en dissolvant les métaux dont les sulfates sont solubles. Comme l'acide est très dilué, une partie du fer s'oxyde par suite d'une réaction secondaire ; de là provient la quantité énorme d'oxyde ferreux que renferme le fer transformé. En même temps, le phosphore et le silicium s'oxydent graduellement, tandis que la majeure partie du carbone reste inaltéré.

P. FREUNDLER.

Revision du poids atomique du zinc (I). Analyse du bromure de zinc ; Théodore William RICHARDS et Elliot Folger ROGERS (*Proc. Am. Acad.*, t. 31, p. 358 ; 12.96). — Les auteurs

terminé le poids atomique du zinc par une méthode qui consiste à partir d'un poids connu de bromure de zinc bien pur, à le transformer en bromure d'argent et à déterminer le rapport entre les deux bromures.

On a d'abord préparé le bromure de zinc, en dissolvant l'oxyde pur dans l'acide bromhydrique également pur.

Pour obtenir l'oxyde de zinc pur, on dissout le zinc dans l'acide bromhydrique dilué et on laisse quelque temps en contact avec un morceau de métal ; on filtre alors, on acidule par l'acide sulfurique, on précipite par l'hydrogène sulfuré pur, jusqu'à ce qu'on obtienne un précipité blanc abondant ; on filtre de nouveau et on évapore la liqueur par l'eau de chlore, puis on la précipite en ajoutant progressivement de la soude. Le premier précipité est rejeté ; celui-ci est lavé à l'eau, dissous dans l'acide nitrique pur et additionné d'un excès de carbonate de zinc ; la liqueur est filtrée et évaporée par le carbonate d'ammonium ; le carbonate basique de zinc ainsi obtenu est lavé et chauffé au creuset de platine ; l'oxyde de zinc produit est à son tour lavé et séché. On a, d'autre part, évaporé l'acide bromhydrique, en le soumettant à la distillation sous pression. Pour obtenir un bromure de zinc bien exempt d'eau et d'hydrobromure, les auteurs le chauffent dans un courant d'azote pur et le séparent de l'acide bromhydrique. Le sel ainsi préparé est séché dans l'eau, précipité par le nitrate d'argent acidulé par l'acide nitrique et le bromure d'argent recueilli est pesé.

Les auteurs, dans une autre série d'expériences, ont également préparé le bromure de zinc en traitant par le brome pur du zinc obtenu par voie électrolytique. Pour obtenir celui-ci, on présente un sulfate de zinc comme il a été dit plus haut, on traite par l'acide chlore puis par une petite quantité de soude, et après avoir laissé reposer, on sépare le précipité, on fait cristalliser le sulfate de zinc, on le dissout dans l'eau et on laisse en contact avec un vase de platine avec du zinc pur électrolytique, on filtre, on acidule de l'ammoniaque et on électrolyse avec un courant de 1 ampère et demi. Les cristaux de zinc ainsi obtenus sont lavés à l'ammoniaque puis à l'acide chlorhydrique et enfin séchés.

Pour obtenir le bromure de zinc, on dissout ces cristaux dans l'acide bromhydrique, on filtre et on chasse l'excès de brome au bain-marie, on sépare le bromure de zinc en distillant le brome dans un appareil spécial (voir le mémoire original), enfin on sèche en chauffant un peu sous son point de fusion, dans un mélange d'anhydride sulfurique et d'acide bromhydrique, puis dans un courant d'air.

Le bromure de zinc est ensuite transformé en bromure d'argent par la méthode ordinaire.

La moyenne de toutes les déterminations a donné pour $0=16$

$$\text{Zn} = 65.40$$

A. VALEUR.

Occlusion de chlorure de baryum dans le sulfate de baryum précipité; Théodore William RICHARDS et Harry George PARKER (*Proc. Am. Acad.*, t. 31, p. 67; 12.96). — Les auteurs se sont proposé d'évaluer la quantité de chlorure de baryum précipité en même temps que le sulfate et de rechercher les conditions expérimentales dans lesquelles cette cause d'erreur est la plus faible.

Leur méthode consiste à décomposer le sulfate de baryum par le carbonate de sodium et à évaluer le chlore suivant la méthode ordinaire, par précipitation à l'état de chlorure d'argent. La solution sulfurique qui a servi aux expériences fut titrée alcalimétriquement en opérant en liqueurs diluées au moyen de carbonate de sodium légèrement calciné et très pur, ayant subi dix cristallisations dans des vases de platine. Les résultats furent les suivants:

1° La quantité de chlorure de baryum incluse dans le sulfate est plus grande quand la précipitation a lieu en liqueur concentrée ou en présence d'acide chlorhydrique, ou quand la liqueur sulfurique est versée dans la solution barytique.

2° Dans les conditions ordinaires de la précipitation où l'on opère en présence d'une petite quantité d'acide libre, l'erreur est presque compensée par la solubilité du sulfate de baryum dans l'acide sulfurique et dans l'eau.

3° On peut corriger cette erreur en dosant le chlore contenu dans le sulfate de baryum et en retranchant du poids de celui-ci un poids de chlorure de baryum correspondant au chlore trouvé.

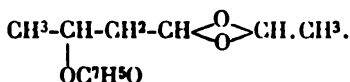
A. VALEUR.

CHIMIE ORGANIQUE

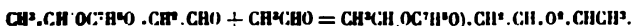
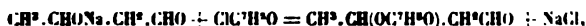
Action du sodium sur l'aldéhyde; P. C. FREER (*Lieb. Am. Ch.*, t. 293, p. 326 à 338). — L'auteur a montré que l'acétone donne un dérivé sodique $\text{CH}_2 : \text{CONa} \cdot \text{CH}_3$, ce que font aussi les autres cétones

liphatiques [Bull. (3), t. 12, p. 465; t. 14, p. 621]. Le sodium attaque de même énergiquement l'aldéhyde avec dégagement d'hydrogène; mais la polymérisation si facile de l'aldéhyde n'a pas permis d'isoler convenablement le produit; aussi pour étudier les actions qu'il est susceptible de donner avec les chlorures d'acides, l'auteur a-t-il fait agir directement le sodium sur un mélange d'aldéhyde et de chlorure de benzoyle en présence d'éther absolu. Il se dégage de suite de l'hydrogène et il se dépose NaCl. La solution filtrée, agitée avec de la potasse faible, puis séchée sur CaCl², a été évaporée par l'évaporation un produit sirupeux d'où se déposèrent des cristaux prismatiques. Purifiés par cristallisation dans l'alcool, ils sont fusibles à 86-87° et ont pour composition C¹³H¹⁶O⁴ (1), poids moléculaire établi par une série de déterminations cryoscopiques. L'eau à 100° dédouble ce corps en *acide benzoïque*, *aldol* et *aldéhyde*.

La distillation sèche fournit de l'*acide benzoïque*, de l'*aldéhyde crotonique* et de l'*aldéhyde crotonique*. L'action de HCl étendu à 100° conduit au même résultat. Ces réactions indiquent qu'on a affaire un *benzoate d'aldéhydaldol*



Sa formation exige un excès d'aldéhyde et peut s'expliquer par les réactions successives :



Le composé C¹³H¹⁶O⁴ n'est pas attaqué par MnO⁴K et ne se combine pas à la phénylhydrazine. Quant à la masse sirupeuse qui l'accompagne, elle donne avec la phénylhydrazine la *monobenzoyl-phénylhydrazine* C¹³H¹²Az²O et fournit par la distillation de l'aldéhyde crotonique, c'est-à-dire le produit que fournit l'aldol. Le produit sirupeux doit donc être envisagé comme renfermant de l'aldol benzoylé. En effet, on obtient un produit se comportant de même en faisant agir le sodium sur l'aldol en présence du chlorure de benzoyle.

ED. WILLM.

(1) Une faute d'impression répétée dans tout le mémoire porte C¹³H¹⁶O⁴.

Sur les acétobromures de cuivre et d'aniline; RICHARDS et MOULTON (*Proc. Am. Acad.*, t. 31, p. 87; 12.96). — Un des auteurs a étudié déjà (*Bull. Soc. Chim.*, t. 14, p. 1171) les sels doubles de cuivre et d'ammonium.

Ils étudient maintenant les sels doubles de cuivre et d'aniline et décrivent les composés suivants :

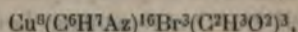
Bromure de cuivre et d'aniline $\text{Cu}(\text{C}^6\text{H}^7\text{Az})^2\text{Br}^2$. — Ce composé se prépare en faisant réagir une solution alcoolique de bromure cuivrique sur l'aniline, en présence d'acide acétique. Il se dépose rapidement des cristaux qui, bien que répondant dans tous les cas à la même formule, ont des couleurs variables du jaune d'or au brun sombre. Ils sont insolubles dans l'alcool et l'acide acétique et sont rapidement décomposés par l'eau en un bromure basique de cuivre, bromhydrate d'aniline et un peu d'aniline libre ; les acides et les alcalis le décomposent également.

Acétobromure de cuivre et d'aniline $\text{Cu}(\text{C}^6\text{H}^7\text{Az})^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)\text{Br}$. — À une solution alcoolique de bromure cuivrique, on ajoute une solution acétique d'acétate de cuivre, puis une certaine quantité d'eau et de l'aniline ; des cristaux se séparent à la longue.

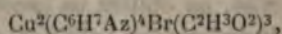
Ce composé est presque insoluble dans l'alcool et l'acide acétique. La potasse ne lui enlève que difficilement son brome ; l'acide nitrique le décompose à chaud.

Monosacétobromure d'octocuprianiline $\text{Cu}^8(\text{C}^6\text{H}^7\text{Az})^{16}\text{Br}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)$. — Pour obtenir ce composé, on dissout 2 grammes de bromure cuivrique dans 100 centimètres cubes d'alcool ; d'autre part on fait une solution de 1^{re} 80 d'acétate de cuivre dans 10 centimètres cubes d'acide acétique en ajoutant la quantité d'eau nécessaire pour que la solution soit complète. On mélange les deux solutions et on ajoute 15 centimètres cubes d'aniline ; après un quart d'heure, des cristaux se déposent dont les propriétés rappellent celles du premier composé décrit.

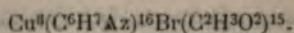
En variant les quantités des corps réagissant, les auteurs ont également obtenu : le triacétobromure d'octocuprianiline



l'acétomonobromure de dicuprianiline



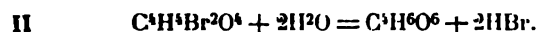
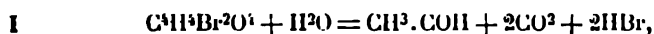
qui n'est pas décomposé par l'eau, et l'acétomonobromure d'octocuprianiline



De tous ces composés, les deux premiers doivent être considérés comme étant certainement des composés chimiques définis. Les autres peuvent être des mélanges isomorphes. Les auteurs font remarquer que la stabilité de ces produits est en raison inverse de leur teneur en brome et que la forme cristalline s'accuse de moins en moins à mesure que le brome diminue et qu'augmente l'acide acétique.

A. VALEUR.

Décomposition des acides dibromosucciniques par l'eau; W. LOSSEN et Walt. RIEBENSAHM [*Lieb. Ann. Ch.*, t. 292, p. 295 à 317; 1^{er} Mémoire, *Bull.* (3), t. 10, p. 968]. — M. Petri a annoncé que les deux acides dibromosucciniques sont dédoublés par l'ébullition avec 20 parties d'eau en HBr et C⁴H³BrO⁴. M. J. Wislicenus a confirmé cette indication en ce qui concerne l'acide isodibromosuccinique. D'autre part M. Schwarzenberger, le chef de laboratoire de M. Nossen, a remarqué que dans les conditions indiquées, une petite quantité des acides dibromés se décomposent en partie d'après l'équation I et d'après l'équation II



Les observations des auteurs montrent que ces réactions secondaires prennent plus d'importance lorsqu'on traite les acides dibromés par 200 parties d'eau. Ce qui ressort de plus important des nombreuses expériences entreprises, c'est que l'acide dibromosuccinique fournit de préférence l'acide mésotartrique, avec peu d'acide paratartrique, tandis que l'inverse a lieu par l'acide isodibromosuccinique.

MM. Kekulé et Anschütz, qui ont étudié l'oxydation par MnO⁴K des acides fumarique et maléique, sont arrivés à cette conclusion que l'acide paratartrique correspond à l'acide fumarique et l'acide mésotartrique à l'acide maléique. Les auteurs tirent une conclusion opposée d'après l'oxydation indirecte des acides fumarique et maléique : fixation de Br², puis substitution de (OH)² à Br². D'après leurs expériences, l'acide paratartrique correspond à l'acide isodibromosuccinique et par conséquent à l'acide maléique, tandis que l'acide mésotartrique correspond à l'acide dibromosuccinique et par suite à l'acide fumarique.

L'ébullition de l'acide dibromosuccinique avec 200 parties d'eau le décompose, dans la proportion de 50 0/0, en acide C⁴H³BrO⁴ + HBr; l'acide isodibromé seulement dans la proportion de 20 0/0. Quant

aux réactions I et II, elles sont moins prononcées pour l'acide dibromé que pour l'acide isodibromé.

Paratartrate de baryum. — D'après Fresenius, le sel qui se dépose à l'ébullition est anhydre et celui qui cristallise à la température ordinaire (en été) renferme $2\frac{1}{2}H_2O$. Mais à basse température, il cristallise avec $5H_2O$. Les auteurs ont en outre observé un sel paraissant renfermer $3H_2O$; mais un examen cristallographique a montré que ce sel est un mélange du sel à $2\frac{1}{2}H_2O$ avec un peu de sel à $5H_2O$.

Mésotartrate de baryum. — D'après les indications ordinaires, ce sel devient anhydre à $100-110^\circ$; en réalité, il cristallise avec 1 molécule d'eau qu'il ne perd qu'à 170° . En outre, il est peu soluble dans l'eau bouillante, contrairement à ce qui est indiqué.

ED. WILLM.

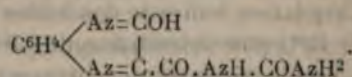
Sur quelques dérivés de la quinoxaline; O. HINSBERG (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 292, p. 245 à 258). — L'auteur a fait connaître en 1886 les quinoxalines dérivées de l'o.-crésylènediamine [*Bull.* (2), t. 46, p. 471]. Le présent mémoire comprend les dérivés analogues fournis par l'o.-phénylènediamine. La quinoxaline qu'elle fournit (*Bull.*, t. 43, p. 289) s'unit lentement à froid à l'iodure de méthyle.

L'iodométhylate de quinoxaline $C^6H^4 \begin{matrix} \text{Az}=\text{CH} \\ \text{Az}=\text{CH} \end{matrix} .CH_3I$ cristallise

dans l'alcool en lamelles rouges, solubles dans l'eau, fusibles à 175° en se décomposant. L'iodéthylate cristallise de même et fond

à 246° . — La 6-phénylquinoxaline (1) $C^6H^4 \begin{matrix} \text{Az}=\text{CH} \\ \text{Az}=\text{C}-C^6H_5 \end{matrix}$, obtenue en chauffant au bain-marie pendant un à deux jours une solution alcoolique d'o.-phénylènediamine et de bromacétophénone, cristallise en faisceaux d'aiguilles, fusibles à 78° , solubles dans SO_4H^2 avec une couleur orangée.

Uréide de l'acide-7-oxyquinoxaline-6-carbonique



— Obtenue par le mélange des solutions aqueuses d'alloxane et d'o.-phénylènediamine, elle cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles jaunes, fusibles à 250° en devenant plus foncées.

(1) Les positions 1 à 4 appartiennent au groupe C^6H^4 ; 5 et 8 aux atomes d'azote; 6 et 7 aux restes CH .

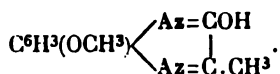
peu solubles dans l'eau, solubles dans la soude qui, à l'ébullition, le saponifie et conduit à l'acide oxyquinoxalinecarbonique



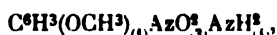
jaunes, fusibles à 265° en perdant CO^2 et se transformant en 6-oxyquinoxaline, cristallisable en aiguilles jaunes sublimables et fusibles à 265°.

La 6-oxy-7-méthylquinoxaline, obtenue par l'action de l'acide pyruvique sur l'o.-phénylènediamine, fond à 245°.

2-(ou 3)-Méthoxy-6-méthyl-7-oxyquinoxaline



— On l'a obtenue en partant de la *nitro-p.-anisidine*

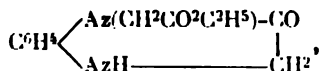


(aiguilles rouges fusibles à 129°), la réduisant par le zinc et la soude et faisant agir la méthoxy-3.4-phénylènediamine produite sur l'acide pyruvique. Elle cristallise dans l'alcool faible en petites aiguilles incolores fusibles à 197°.



— Lamelles incolores, fusibles à 177°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, obtenues en chauffant au bain-marie l'éther α -bromo-isobutyrique avec l'o.-phénylènediamine. Elle offre un caractère basique.

La *phénylènediamine* et l'éther *chloracétique* fournissent un composé $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^3$, soit, peut-être



qui cristallise en prismes incolores, fusibles à 163°, très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. La soude alcoolique le saponifie et conduit au composé $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^3$, à caractère à la fois acide et basique, cristallisable en aiguilles qui fondent à 212°. L'azotite de sodium fournit un produit qui paraît aussi avoir pour composition $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^3$, mais qui cristallise en prismes fusibles à 155°. Ce dernier corps, ainsi que le composé primitif, fournit par l'action de l'acide chromique un acide fusible à 275°.

3-Nitroquinoxaline $\text{C}^6\text{H}^3.\text{Az}(\text{O}^2).\text{Az}^2\text{C}^2\text{H}^2$. — Elle résulte de l'action de la nitro-o.-phénylènediamine-1.3.4 sur le glyoxalbisulfite

de sodium, en solution aqueuse au bain-marie. Elle cristallise dans l'alcool faible en aiguilles brunâtres fusibles à 177°.

3.6.7-Nitrodiphénylquinoxaline $C^6H^3(AzO^2)(Az)^2(C-C^6H^5)^2$. — Lamelles incolores, fusibles à 188°, solubles dans l'alcool, obtenues par l'action, au bain-marie, du benzile sur la nitrophénylènediamine, en solution alcoolique. — Elle donne par réduction (Sn et HCl) l'*amidodiphénylquinoxaline* $C^{20}H^{15}Az^3$, qu'on obtient aussi par l'action du chlorhydrate de triamidobenzène sur le benzile en solution dans l'alcool faible, au réfrigérant à reflux. Son monochlorhydrate ainsi produit cristallise en lamelles rouges qui fondent vers 250°. La base libre cristallise dans l'alcool en cristaux jaunes, fusible à 175°, solubles dans l'alcool et dans l'éther avec une belle fluorescence jaune vert. Elle donne un *dérivé acétylé* $C^{20}H^{14}(C^2H^3O)Az^3$, qui cristallise dans le chloroforme en lamelles jaunes fusibles à 252°.

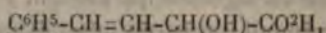
L'action du triamidobenzène sur l'alloxane en solution aqueuse à 60-80° donne naissance à un précipité cristallin jaune qui constitue l'*uréide de l'acide amido-7-oxyquinoxaline-6-carbonique*

$C^6H^3(AzH^2) \begin{cases} Az = C.OH \\ Az = C.CO.AzH.COAzH^2 \end{cases}$. Cette uréide ne fond pas à 300°; elle est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau, l'éther et le benzène; sa solution alcoolique est faiblement fluorescente.

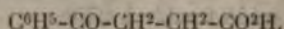
6-Oxy-7-céto-8-benzylquinoxaline $C^6H^4 \begin{cases} Az(C^7H^7)-CO \\ Az = C.OH \end{cases}$. — Elle résulte de l'action de l'acide oxalique sur la benzylphénylènediamine et cristallise dans l'acide acétique en lamelles fusibles à 265°.

ED. WILLM.

Sur la transformation d' α -oxyacides non saturés en acides γ -cétoniques isomères; Rudolph FITTIG (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2582; 23.11.96). — L'action de l'acide chlorhydrique étendu sur la cyanhydrine de l'acide cinnamique ne fournit pas, comme on pouvait s'y attendre et comme l'ont annoncé Tiemann et Biedermann, l'acide phényloxycrotonique



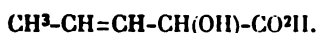
mais l'acide benzoylpropionique



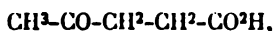
L'acide non saturé peut être obtenu par l'action de l'acide chlor-

cuprique concentré sur la cyanhydrine à froid : il fond à 137°, c'est-à-dire 20 degrés plus haut que son isomère dont il se distingue par toutes ses propriétés. *Il se transforme en ce dernier très régulièrement et presque intégralement par ébullition avec l'acide chlorhydrique très étendu.*

Cette migration très remarquable se présente aussi avec l'acide gras correspondant, c'est-à-dire l'acide 2-oxypenténoïque



Le sel de calcium de cet acide est insoluble dans l'alcool ; par l'action de l'acide chlorhydrique étendu, il se transforme en acide butyrique

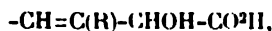


dont le sel de calcium est soluble dans l'alcool et qui a été caractérisé par son hydrazone.

Cette migration paraît possible pour les corps renfermant le groupe



ou même



par exemple, l'acide oxypropylidènebutyrique de M. Johanny



L. SIMON.

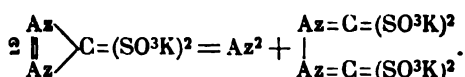
Identité des dextroses provenant de différentes sources, en tenant compte surtout du pouvoir réducteur ; Cornélius O'SULLIVAN et Arthur L. STERN (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1691 ; 12.96). — En considérant les chiffres souvent discordants, donnés par différents auteurs, comme représentant le pouvoir réducteur du dextrose sur la liqueur cuprique, les auteurs ont été amenés à considérer comme possible l'existence de deux ou plusieurs dextroses.

Ils ont donc préparé du dextrose par plusieurs méthodes : au moyen du sucre de canne, du sucre de betterave, de l'amidon de maïs, du lactose, et l'ont purifié soigneusement par plusieurs cristallisations dans l'alcool méthylique.

Dans tous les cas, les chiffres obtenus pour le pouvoir rotatoire et pour la réduction de la liqueur cuprique furent concordants.

A. VALEUR.

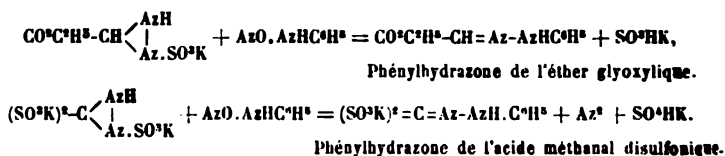
Sur l'acide diazométhanedisulfonique; H. von PECHMANN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2161 ; 21.9.96). — *Action de la chaleur.* — Le sel de potassium de cet acide, lorsqu'on le chauffe, perd d'abord son eau de cristallisation, puis cède de l'azote en se transformant en *azinéméthanedisulfonate de potassium*



La dernière partie de l'opération se fait par ébullition avec le xylène pour diminuer les chances d'explosion (rendement 50 0/0 du produit initial). Les acides bouillants dédoublent la combinaison : le soufre s'élimine à l'état de SO^2 , l'azote à l'état d'hydrazine.

Le chlorure de baryum donne un précipité qui se redissout dans un excès de réactif; après quoi apparaissent des cristaux qui ne se dissolvent plus, même à l'ébullition.

Action du diazobenzène sur la combinaison bisulfite du diazométhanedisulfonate de potassium. — La réaction a lieu en solution acétique comme pour le dérivé diazoacétique

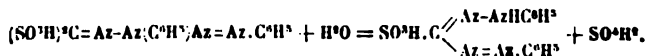


Ce résultat montre que la combinaison sulfite n'est pas une hydrazone, car sans cela il aurait dû se former une combinaison formazylée. En solution alcaline même, une autre molécule de diazobenzène entre en jeu et donne le sel de potassium de l'acide diazobenzène-phénylhydrazoneméthanedisulfonique



Cette combinaison se forme également par l'action du diazobenzène sur l'hydrazone.

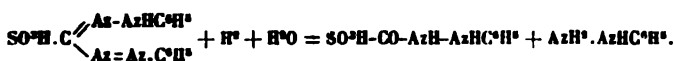
Les acides froids dédoublent cette combinaison en diazobenzène et hydrazone; l'acide chlorhydrique alcoolique donne, au contraire, l'acide formazylsulfonique



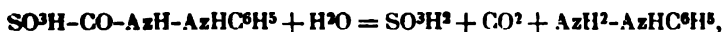
On a bien là une migration d'un caractère simple, car la combinaison bromée, obtenue par l'action de l'hydrazone sur le bromo-

diazobenzène, est transformée par l'acide chlorhydrique alcoolique en **acide monobromoformazylsulfonique**.

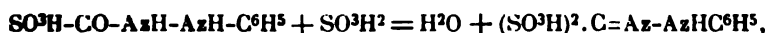
L'**acide formazylsulfonique** est réduit par la poudre de zinc en présence d'acides étendus à la manière des combinaisons formazylées en hydrazide et phénylhydrazine



Ultérieurement, l'hydrazide se dédouble :



puis, l'acide sulfureux se fixe



en donnant l'**acide phénylhydrazoneméthanedisulfonique**.

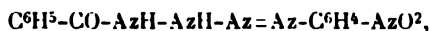
Benzoylhydrazones et diazobenzène. — On a choisi une hydrazine, dérivant non pas de la phénylhydrazine, mais de l'hydrazine elle-même, pour étudier l'action du diazobenzène : par exemple, la benzoylhydrazone de l'aldéhyde benzoïque



et celle de l'acide pyruvique

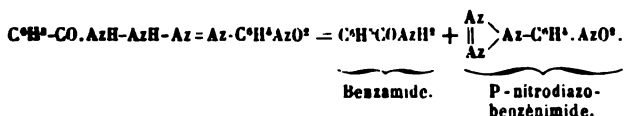


La première n'est pas attaquée par le diazobenzène; quant à la seconde, elle fournit le produit



avec le p-nitrodiazobenzène.

Ce produit se dédouble sous l'action de la chaleur d'après l'équation suivante :



Le **benzoylhydrazone de l'acide pyruvique** s'obtient par mélange direct des solutions aqueuses chaudes des deux constituants; elle se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant à 110-115° en perdant une molécule d'eau de cristallisation; anhydre, elle ne

fond plus qu'à 115°. Elle est soluble sans décomposition dans les alcalis et leur carbonate.

La *p*-nitrodiazobenzènebenzoylhydrazine s'obtient par l'action du nitrodiazobenzène sur le corps précédent en solution acétique. C'est un précipité jaune citron qui se décompose lorsqu'on le chauffe dans l'eau ou l'alcool en *p*-nitrodiazobenzèneimide.

La *p*-nitrodiazobenzèneimide se présente sous forme de lamelles jaunâtres, fondant à 71-72°, volatiles avec la vapeur d'eau.

L. SIMON.

Thiocarbimides dérivées d'acides gras complexes; Augustus Edward DIXON (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1593; 12.96). — L'auteur a montré (*Bull. Soc. chim.*, t. 16, p. 254, 444 et 1651) que les chlorures d'acides se combinent au sulfocyanate de plomb pour donner des dérivés acides de la thiocarbimide. Il applique maintenant cette réaction aux acides gras à poids moléculaire élevé.

I. PALMITYLTHIOCARBIMIDE $C^{15}H^{31}COAzCS$ ET SES DÉRIVÉS. — La palmylthiocarbimide fut préparée en mélangeant le chlorure de palmyle avec du sulfocyanate de plomb pulvérisé et de benzène et portant à l'ébullition pendant dix à quinze minutes, on filtre et on lave au benzène sec et on étend de benzène, en proportion convenable. Cette solution, d'où on peut isoler assez difficilement, du reste, la palmylthiocarbimide, sert à la préparation des dérivés suivants.

a.b-Palmylphénylthiocarbamide $CS \begin{matrix} \text{AzHC}^6\text{H}^5 \\ \text{AzH-CO-C}^{15}\text{H}^{31} \end{matrix}$. — On mélange une solution benzénique d'aniline avec la solution de palmylthiocarbimide. Après refroidissement, on sépare les cristaux, et on les fait recristalliser plusieurs fois dans l'alcool absolu; on obtient ainsi des aiguilles ayant l'aspect de la cire et fondant à 62-63°.

Cette thio-urée est soluble dans l'alcool chaud, la ligroïne, l'éther, le chloroforme et le benzène; sa solution alcoolique est désulfurée rapidement par le nitrate d'argent ammoniacal et le tartrate de plomb en liqueur alcaline, en donnant la *palmylphénylurée* fusible à 90-91° après recristallisation dans l'alcool.

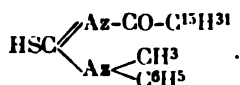
La *a.b*-palmylorthotolylthiocarbamide $CS \begin{matrix} \text{AzH-CO-C}^{15}\text{H}^{31} \\ \text{AzH-C}^6\text{H}^4-\text{CH}^3 \end{matrix}$
(1) (2)
se prépare de même au moyen de l'orthotoluidine. Après recristallisation dans l'alcool absolu bouillant, elle forme des aiguilles blanches fusibles à 65,5-66°,5. Elle possède les mêmes propriétés générales que le corps précédent; sa solution alcoolique, soumise

tion avec du nitrate d'argent, fournit la *a. b-palmitylortho-* fusible à 98°, insoluble dans l'eau, soluble dans le chloro- où la ligroïne le reprécipite.

b-palmitylparatolylthiocarbamide $\text{CS} \begin{cases} \text{AzH-CO-C}^{15}\text{H}_{31} \\ \text{AzH-C}^6\text{H}_4\text{-CH}_3 \end{cases}$
(1) (4)

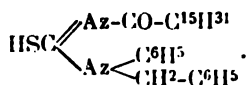
5-76° après recristallisation dans l'alcool absolu bouillant. on alcoolique désulfurée par le nitrate d'argent fournit la *palmitylparatolylurée* fusible à 89-90°.

palmityl- γ -méthylphénylisothio-urée

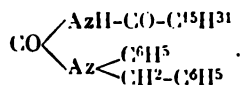


imposé a été obtenu en faisant réagir sur la palmitylthio- e une solution alcoolique de méthylaniline; le produit, isé dans l'alcool bouillant, fond à 59-60°. Il est insoluble u, soluble dans la plupart des solvants organiques; il n'est lfuré par le tartrate de plomb et l'est difficilement par le 'argent.

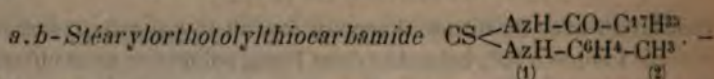
palmityl- γ -phénylbenzylisothio-urée



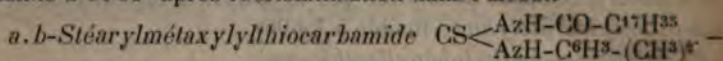
ré par l'action de la benzylaniline en solution alcoolique lution benzénique de palmitylthiocarbimide, ce corps fond . Pour le désulfurer, on le dissout dans l'alcool absolu n ajoute de la soude et une solution alcoolique de nitrate , on fait bouillir quelques minutes, on additionne d'ammo- on filtre et on ajoute de l'eau jusqu'à précipitation, on rs reposer. Il se dépose un corps qui, après recristallisation cool bouillant, fond à 68-69° et qui est la *a-palmityl-b-benzylurée*



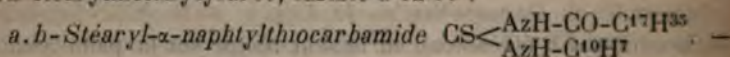
STÉARYLTHIOCARBIMIDE $\text{C}^{17}\text{H}_{35}\text{CO-AzCS}$ ET SES DÉRIVÉS. — La benzénique de stéarylthiocarbimide a été obtenue comme palmitylthiocarbimide et a servi à préparer des dérivés
28.



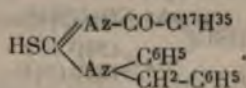
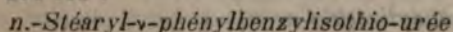
Préparé en faisant réagir une solution d'orthotoluidine dans l'alcool absolu sur la solution précédente, ce corps fond à 67-68° après recristallisation dans l'alcool absolu bouillant. Traité par le nitrate d'argent, il donne un rendement théorique en *stéarylorthotolylurée* fusible à 94-95° après recristallisation dans l'alcool.



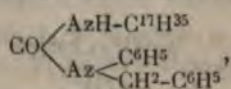
Obtenu dans les mêmes conditions, ce composé cristallise dans l'alcool absolu en aiguilles fusibles à 71-72°. Il cristallise bien dans la ligroïne bouillante. Il fournit également par désulfuration la *a.b-stéarylmétaxylylurée*, fusible à 92-93°.



Ce corps, préparé au moyen de l' α -naphtylamine par la méthode ordinaire, fond à 80-81°; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, mais soluble dans l'alcool chaud. Désulfuré, il fournit l'urée correspondante, la *stéaryl-}\alpha\text{-naphtylurée}*, fusible à 114-115°.



— Obtenu au moyen de la benzylaniline, ce composé fond à 66-66,5° après recristallisation dans l'alcool absolu bouillant. Il n'est pas désulfuré par le tartrate de plomb en liqueur alcaline; le nitrate d'argent ammoniacal donne avec la solution alcoolique un précipité blanc qui ne noircit qu'à l'ébullition. Cependant, on peut arriver à le désulfurer en employant le procédé déjà décrit pour le dérivé palmitique correspondant; on obtient ainsi la *a-stéaryl-b-phénylbenzylurée*

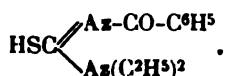


fusible à 74-75°.

L'auteur a également fait réagir la stéarylthiocarbimide sur la benzylamine et a obtenu un composé fusible à 94-95° et répondant à la formule $\text{C}^{17}\text{H}^{35}\text{-CO-AzH-CH}^2\text{-C}^6\text{H}^5$.

Il a préparé également de la benzoylthiocarbimide par l'action du chlorure de benzoyle sur le sulfocyanate de plomb en présence

enzène sec et fait réagir cette solution sur une solution aqueuse de diéthylamine. Il a obtenu ainsi la *benzoyldiéthylammonio-urée*



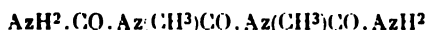
corps fond à 100-101°; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans les alcools méthylique et éthylique bouillants, peu soluble dans l'éther et l'acétone. Il n'est pas désulfuré par les agents réducteurs; sa solution alcoolique précipite en blanc par le nitrate d'argent ammoniacal et donne un précipité pourpre avec le chlorure de bismuth.

A. VALEUR.

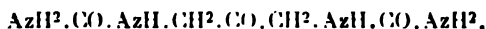
Action de la formaldéhyde sur l'urée; Carl GOLDSCHMIDT

(*Bull. G.*, t. 29, p. 2438). — Lorsqu'on ajoute de la formaldéhyde en excès à une solution d'urée dans l'acide chlorhydrique étendu, il se dépose au bout d'une heure un précipité grenu et épais, insoluble dans tous les véhicules; ce composé, après avoir été lavé à plusieurs reprises avec de l'éther, de l'alcool et de l'eau, est analysé. Il correspond à la formule $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{Az}^4\text{O}^8$ et provient de la condensation de 2 molécules d'urée avec 3 molécules de formaldéhyde avec élimination de 2 molécules d'eau.

La combinaison pourrait être représentée par la formule supposée



dans laquelle elle ne soit constituée par un *acide hexahydro-isourée*



Les acides concentrés la décomposent, tandis que les alcalis sont sans influence sur elle.

Il n'est pas à être pourr-on mettre à profit cette réaction pour la purification de l'urée, car elle paraît être quantitative. F. REVERDIN.

Alcôles mésitylène de l'acétone; Victor MEYER et W. MOLZ

(*Bull. G.*, t. 29, p. 2831; 14.11.96). — V. Meyer et Pavia ont constaté que les homologues benzéniques substitués en 1.3.5, en présence de 6 parties de chlorure d'aluminium fixent deux molécules d'acétone; au contraire, les autres homologues ne fixent qu'une molécule d'acétone dans les mêmes conditions.

Les auteurs ont utilisé cette réaction pour rechercher la présence d'isoprène dans le mésitylène synthétique. En utilisant,

soit le mésitylène commercial, soit les produits supérieurs de la rectification du mésitylène brut, ils n'ont jamais obtenu qu'une dicétone et pas de monocétone. Ils en concluent donc que le mésitylène synthétique est un corps homogène et que si l'introduction d'un carboxyle dans le mésitylène donne une petite quantité d'acide hémimellithène carbonique, cela tient à une migration des méthyles au cours de la réaction, fait déjà observé pour le durol symétrique.

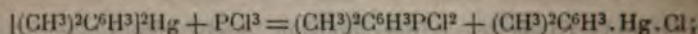
Néanmoins, les auteurs n'ont pas déterminé l'impureté à laquelle est due l'élévation du point d'ébullition des portions supérieures de la rectification du mésitylène synthétique. E. BLAISE.

Sur les chlorophosphines aromatiques et leurs dérivés (1^{re} partie); A. MICHAELIS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 293, p. 193-259).

— Les chlorophosphines sont des dérivés de PCl_3 par substitution d'un carbure monovalant à 1 ou 2 atomes de chlore. Il est des chlorophosphines dans lesquelles le reste PCl ou PCl_2 n'est pas uni au carbone, mais à un élément tel que l'oxygène, le soufre, l'azote, elles sont désignées par O, S, Az [*Bull.* (3), t. 14, p. 64]. Dans l'introduction de son long mémoire, dans lequel sont rappelés des faits signalés dans un grand nombre de notes antérieures de l'auteur et de ses collaborateurs, l'auteur commence par rappeler les modes de préparation des chlorophosphines.

1^o Passage dans un tube chauffé au rouge de vapeurs de PCl_3 et d'hydrocarbure; ce procédé ne s'applique guère qu'à la phénylchlorophosphine;

2^o Action de PCl_3 sur une combinaison aromatique du mercure, cette méthode est générale :



3^o Action de PCl_3 sur un carbure en présence de chlorure d'aluminium. On opère en général avec 150 grammes de carbure, 200 grammes PCl_3 et 30 grammes Al^3Cl_6 ; on fait bouillir doucement pendant trente heures dans un appareil à reflux. Après refroidissement on traite le produit par l'éther de pétrole qui dissout la chlorophosphine. Après avoir évaporé la solution à l'air humide pour hydrater le chlorure d'aluminium dissous, on distille le dissolvant au bain-marie, puis l'on distille à feu nu. Le rendement est très variable suivant le carbure. Il est bon d'employer le chlorure d'aluminium préparé par HCl gazeux et le métal, le chlorure contenant de l'oxychlorure déterminant des réactions secondaires [*Bull.* (3), t. 14, p. 65; voir aussi (2), t. 35, p. 259].

Les chlorophosphines sont des liquides fumant à l'air, à point d'ébullition élevé (220° à 270°); deux seulement sont solides à la température ordinaire, la p.-crésyl- et la mésitylchlorophosphine fusible à 25 et à 35°).

Les acides HBr et HI transforment partiellement les chlorophosphines en bromo- et iodophosphines.

Le cyanure et le sulfocyanate d'argent les transforment en cyanot sulfocyanophosphines, composés liquides. L'eau transforme les chlorophosphines en acides phosphineux RPO^3H^2 . L'action de la *ipéridine* y substitue le reste pipéridique au chlore; ainsi la p.-résylphosphine, la crésyldipipéridine-Az-phosphine



se transforme en *ipéridine* fixant ICH^3 (Michaelis et Luxemburg, (3) ...). La *phénylhydrazine* fournit une *phénylhydrazone* $\text{R.P}=\text{Az.AzHC}^6\text{H}^5$ (Michaelis et Oster (3), ...).

Les chlorophosphines fixent Br^2 ou Cl^2 pour donner un bromochlorure ou un tétrachlorure. Ce tétrachlorure agit sur les amines primaires pour donner des combinaisons anilphosphonées, par exemple $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzHC}^6\text{H}^5\text{P}^3\text{Cl}$. Les tétrachlorures fournissent par l'action de SO^2 les *oxychlorophosphines* RPOCl^2 (et SOCl^2), fournissant des amides RPOClAzHR' par l'action des amines $\text{AzH}^2\text{R'}$, les éthers RPOClOR' par l'action des phénols. Suivent quelques généralités sur les acides phosphineux RPOH , OH et phosphiniques RPO^3OH^2 . Les premiers se dédoublent facilement par la chaleur en phosphines primaires RPH^2 et acide phosphinique.

PHÉNYLCHLOROPHOSPHINE ET HOMOLOGUES. — La phénylchlorophosphine ou chlorure de phosphényle et le bromure ont déjà été décrits [*Bull.* (2), t. 27, p. 32; t. 26, p. 507]. — La *phénylcyanophosphine* $\text{C}^6\text{H}^5\text{PC}^2\text{Az}^2$ s'obtient par l'action de CAzAg sur la chlorophosphine. C'est un liquide incolore, épais, distillant à 144-145° dans le vide (20^{mm}), soluble dans les alcalis avec formation de cyanure alcalin et d'acide phénylphosphineux. — La *phénylsulfocyanophosphine* $\text{C}^6\text{H}^5\text{P}(\text{SCAz})^2$ est un liquide épais, jaune, distillant à 205-207° (pression de 20^{mm}) déjà volatil à la température ordinaire. Le chlore le décompose en $\text{C}^6\text{H}^5\text{PCl}^2$, 2CAzCl et S^2 .

La *diamide phénylphosphinique* $\text{C}^6\text{H}^5\text{PO}(\text{AzH}^2)^2$ résulte de l'action de l'ammoniaque concentrée sur l'oxychlorophosphine; c'est un précipité cristallin blanc fusible à 189°, soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins dans l'ammoniaque; l'eau bouillante la transforme en phénylphosphinate d'ammonium. — La *dianilide*

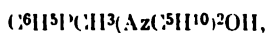
$C^6H^5PO(AzHC^6H^5)^2$ cristallise en aiguilles feutrées d'un éclat bleuâtre, fusibles à 211° , insolubles dans l'eau, plus ou moins solubles dans les dissolvants organiques.

Acide unilido-Az-phénylphosphinique [voir *Bull.* (3), t. 12, p. 436; t. 14, p. 68]. — La *phénylhydrazine* de cet acide



s'obtient en versant peu à peu 1 molécule C^6H^5POCl en solution éthérée dans 4 molécules de *phénylhydrazine* sèche. La masse qui se sépare est un mélange de la *phénylhydrazide* et de *chlorhydrate* de *phénylhydrazine*, dont on se débarrasse par un traitement à l'eau chaude. La *phénylhydrazide* est soluble dans l'alcool chaud et dans le chloroforme; elle cristallise en aiguilles feutrées fusibles à 175° .

Acide phénylméthylphosphinique $C^6H^5P < \begin{matrix} OH \\ OCH_3 \end{matrix}$. Il a été préparé par l'action de l'oxyde d'argent humide sur l'iodeure de phényldipipéridine-méthylphosphonium : l'hydrate ainsi obtenu



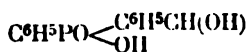
encore humide se dédouble par la distillation en pipéridine et *acide phénylméthylphosphinique*. Son *sel d'argent* est un précipité cristallin. L'acide libre, soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallise en aiguilles fusibles à 133° .

Acide phényloxyéthylphosphinique $C^6H^5PO < \begin{matrix} OH \\ CH(OH)CH_3 \end{matrix}$. — Il résulte de l'action de l'*aldéhyde* sur la chlorophosphine à 0° ; le produit de la réaction se dissout dans l'eau avec élévation de température et la solution évaporée au bain-marie jusqu'à expulsion de HCl fournit une masse cristalline, qu'on lave à l'éther. Cet acide cristallise en aiguilles étoilées très solubles dans l'eau, un peu moins dans l'alcool; il fond à 104° . Le *sel de baryum*



cristallise en aiguilles.

Les aldéhydes propylique et isobutylique fournissent de même des acides, qui sont oléagineux et dont les sels de baryum ont été analysés.

L'acide phényloxybenzylphosphinique

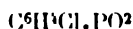
Obtenu avec l'aldéhyde benzoïque est une poudre grenue, fusible 112-114°. Le sel de baryum (H^2O) cristallise en tables brillantes. PHÉNYLCHLOROPHOSPHINES SUBSTITUÉES. — *p*-Chlorophénylchlorophosphine $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.PCl}_2$. — Obtenue par le chlorobenzène et PCl_3 en présence de AlCl_3 . Liquide fumant faiblement à l'air, distillant 153-155°, de 1,425 de densité à 17°. Traité par le brome et l'eau, il fournit le bromochlorobenzène fusible à 67°, soit le dérivé *para*. — La fixation de Cl_2 donne le tétrachlorure $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2.\text{PCl}_2$, produit cristallin jaune, déliquescent. — Le chlorobromure $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.Br.PCl}_2$ fond à 216°. L'oxychlorure, produit par l'action de SO_2 sur le tétrachlorure et débarrassé du chlorure de thionyle par distillation, est un liquide jaunâtre, de 1,489 de densité à 20° bouillant à 284-285°.

L'acide chlorophénylphosphineux $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.POH.OH}$, obtenu par l'action de l'eau sur la chlorophosphine, cristallise de sa solution aqueuse chaude en aiguilles soyeuses, fusibles à 130-131° et dans l'alcool en tables quadratiques.

Le sel d'ammonium $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.POH.OAzH}_4$ cristallise en lamelles brillantes, le sel de baryum ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.POH.O}^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$) est en lamelles solubles; le sel de cuivre (H^2O) est un précipité bleu. Le sel de phénylhydrazine $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.POH.OAz}^2\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5$ cristallise en lamelles ou en aiguilles jaunes peu solubles dans l'eau, fusibles à 169°.

Acide chlorophénylphosphinique $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.P(OH)}_2$. — Action de l'eau sur le tétrachlorure ou sur l'oxychlorure. Cristallise par le refroidissement en aiguilles soyeuses fusibles à 184°. Le sel de baryum acide ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.P(OH)}^2\text{Ba}$) cristallise en aiguilles peu solubles. Le sel d'argent acide $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.P(OH.OAg)}$ se précipite en lamelles assez solubles dans l'eau chaude; le sel neutre $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.P(O)}_2\text{Ag}^2$ est amorphe.

L'anhydride phosphinique, ou *phosphinochlorobenzène*



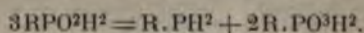
est produit par l'action de l'acide chlorophénylphosphinique sur l'oxychlorure correspondant, en présence de benzène; il se dépose sous forme d'une poudre cristalline blanche, fusible à 200°. L'eau le convertit en acide.

L'acide phosphinique se dissout dans AzO^3H fumant; par le

refroidissement, il se dépose des aiguilles ou des lamelles incolores d'*acide nitrochlorophénylphosphinique* $\text{AzO}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}.\text{PO}(\text{OH})^2$, solubles dans l'eau avec une couleur jaune, dans l'alcool et dans l'éther, fusibles entre 166 et 168°. Le *sel d'ammonium* cristallise en faisceaux d'aiguilles; le *sel de sodium* $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^3\text{ClPO}^3\text{Na}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ est en aiguilles jaunâtres. Le sel de potassium est déliquescent. Le sel de $\text{Ba}(2\text{H}^2\text{O})$ est en lamelles nacrées plus solubles à froid qu'à chaud. Le sel de Ca est amorphe. Le sel de Ag est un précipité volumineux.

L'*acide amidophosphinique* $\text{AzH}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}.\text{PO}^3\text{H}$ obtenu par réduction de l'acide nitré cristallise dans l'eau bouillante en faisceaux d'aiguilles presque insolubles à froid, fusibles à 270° en se décomposant, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans l'acide azotique étendu. Le sel de Ba ($1.5\text{H}^2\text{O}$) se dépose par la concentration en lamelles brunâtres. Le sel de Ag est un précipité insoluble.

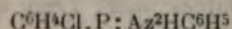
Chlorophénylphosphine $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}.\text{PH}^2$. — On l'obtient par la distillation sèche de l'acide chlorophénylphosphineux :



Elle distille à 198-200° et se prend en une masse cristalline fusible à 17°; elle se transforme à l'air en acide phosphineux. L'action de KOH produit la même transformation, avec dégagement de 2H^2 . Insoluble dans HCl, elle donne néanmoins un *chloroplatinate* $(\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl}.\text{PH}^2)^2\text{H}^2\text{PtCl}^6$ en flocons volumineux ne fondant pas à 270°, solubles dans l'eau bouillante.

L'action du zinc-éthyle sur la chlorophosphine fournit la *diéthylchlorophénylphosphine* $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}.\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$, liquide distillant à 255-257°. L'*iodométhylate* $\text{C}^6\text{H}^4\text{ClP}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{CH}^3.\text{I}$ produit en présence de l'éther est une poudre blanche, déliquescente, fusible à 97-98°.

La *phénylhydrazone du chlorure de chlorophosphényle*



cristallise en lamelles soyeuses fusibles à 161°.

p.-Bromophénylchlorophosphine $\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}.\text{P}.\text{Cl}^2$. — Préparée comme le dérivé chloré, elle constitue un liquide épais, distillant à 271-272°; $D = 1,6895$ à 15°. Le *tétrabromure* est une masse cristalline fusible à 55° que SO^2 transforme en *oxychlorure*, liquide distillant à 290-291°. — L'action de l'eau fournit l'*acide bromophénylphosphineux* $\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}.\text{PO}^3\text{H}^2$ cristallisable dans l'alcool aqueux en cristaux fondant à 143°. Le *sel* $\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}.\text{PO}^3\text{HK}$ cristallise en

lames quadratiques; le *sel de phénylhydrazine* est en lamelles soyeuses peu solubles, fusibles à 181° en se décomposant. — L'*acide phosphinique* $C^6H^4Br.PO^3H^2$ (action de l'eau sur l'oxychlorure) cristallise en longues aiguilles peu solubles à froid, fusibles à 202° ; il fournit le p.-dibromobenzène par l'action du brome et de l'eau sous pression. On a décrit les sels acides de K, Ba, Ag et le sel diargentique.

L'*anhydride* $C^6H^4Br.PO^3$ est une poudre légère qui fond à $185-186^{\circ}$.

Acide nitrobrômé $AzO^2C^6H^4Br.PO^3H^2$. — Lamelles jaune clair, fusibles à 185° , solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le résidu de la préparation de la bromophénylchlorophosphine a donné par l'action de l'eau un *acide phosphinique isomérique* $C^6H^4Br.PO^3H^2$, insoluble dans l'éther et ne fondant qu'à 265° au lieu de 202° . Il se rencontre aussi dans le produit de la distillation de l'acide phosphineux par la préparation de la *bromophénylphosphine* $C^6H^4Br.PH^2$, masse cristalline fusible à 40° et distillant à $195-196^{\circ}$. La *diéthylbromophénylphosphine* $C^6H^4Br.(C^2H^5)^2$ distille à 265° ; elle donne un chloroplatinate insoluble et un *iodométhylate* qui cristallise en aiguilles fusibles à 135° . L'*iodéthylate* $C^6H^4Br.P(C^2H^5)^2I$ est en aiguilles fusibles à 165° . — La *phénylhydrazone* $C^6H^4Br.P : Az^2HC^6H^5$ cristallise dans le benzène chaud en petits cristaux fusibles à 160° .

p.-Anisylchlorophosphine $(CH^3O)C^6H^4.PCl^2$. — Elle a été préparée, en 1891, par M. Rabinerson, par l'action du mercure-anisyle $Hg.C^6H^4OCH^3^2$ [voir *Bull.* (3), t. 5, p. 632] sur PCl^3 . On l'obtient plus abondamment par l'action de PCl^3 sur l'anisol en présence du chlorure d'aluminium commercial (contenant de l'oxychlorure). L'anisylchlorophosphine est un liquide incolore, très réfringent, distillant à 130° dans le vide ($12-15^{mm}$) et à $245-253^{\circ}$, en se décomposant en partie, sous la pression ordinaire; $D = 1,0761$ à 15° . — Le *tétrachlorure* est une masse cristalline déliquescente, qui fond entre 35 et 40° . — L'*oxychlorure* est un liquide épais distillant à 173° dans le vide.

L'*acide anisyl-phosphineux* $C^7H^7O.PHO.OH$ cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à 112° . Le *sel de plomb* cristallise en lamelles nacréées, ainsi que le *sel de phénylhydrazine* qui fond à 116° . — L'*acide anisylphosphinique* cristallise en cristaux volumineux mais confus, d'apparence orthorhombique, qui fondent à 158° . Le *sel acide* $ClH^3O.C^6H^4.PO^3HK + H^2O$ est en lamelles très solubles dans l'eau, peu dans l'alcool. Le *sel acide de Ba* est insoluble. Le sel $C^7H^7O.PO^3Cu$ est aussi insoluble; le *sel diargen-*

tique est un précipité cristallin; sont décrits encore les sels ferrique (avec $3\text{H}^2\text{O}$) de Ni, de Pb, de phénylhydrazine. — L'anhydride $\text{CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4.\text{PO}^2$ fond à 52° et est soluble dans le benzène.

Acide nitranisylphosphinique $\text{CH}^3\text{O}.\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^3.\text{PO}^3\text{H}^2$. — Cristallise dans l'alcool en aiguilles feutrées, solubles dans l'eau, fusibles à 187° , puis déflagrant avec incandescence. Le sel acide de Ba cristallise en cristaux orthorhombiques renfermant $3\text{H}^2\text{O}$. Le sel de Cu est un précipité bleu verdâtre. — L'anisyl-diéthylphosphine [action de $\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ sur la chlorophosphine] est un liquide incolore distillant à $266-267^\circ$; $D = 0,9978$ à 18° . L'iodométhylate $\text{C}^7\text{H}^7\text{O}.\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{CH}^3\text{I}$ est en longues aiguilles fusibles à 91° . L'iodure d'anisyltriéthylphosphonium $\text{C}^7\text{H}^7\text{O}.\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{I}$ est en aiguilles fusibles à 65° . A ces deux composés de phosphonium correspondent des chloroplatinates cristallisables; le premier est en prismes brunâtres solubles dans l'eau, fusibles à 142° ; le second fond à 148° .

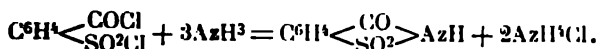
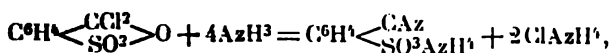
p-Phénéthylchlorophosphine $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{PCl}^2$. — Ce composé, déjà décrit par M. Geissler [*Bull.* (3), t. 12, p. 799], se prépare aussi par l'intervention de Al^3Cl^6 . C'est un liquide distillant à 206° . L'acide phosphineux produit par l'action de l'eau fond à 115° et cristallise par refroidissement en lamelles incolores. — L'acide phénéthylphosphinique $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{PO}^3\text{H}^2$ cristallise en aiguilles qui fondent à 165° . — La phénéthyl-diéthylphosphine $\text{C}^8\text{H}^9\text{O}.\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ est un liquide distillant à 275° doué comme tous les composés précédents d'une odeur désagréable. L'iodométhylate fond à 60° et est très soluble dans l'eau; traité par AgCl , puis par PtCl^4 , il donne un chloroplatinate cristallisable en aiguilles et fusible à 208° .

ED. WILLM.

Sur l'acide orthocyanobenzènesulfonique; Ira REMSEN et W. J. KARSLATE (*Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 819; 10.12.96). — L'acide o.-cyanobenzènesulfonique s'obtient en saponifiant partiellement le chlorure de l'acide o.-sulfobenzoïque par l'ammoniaque diluée. On peut partir du mélange des chlorures qu'on dissout dans de l'éther anhydre et auquel on ajoute une solution aqueuse d'ammoniaque au $1/5^\circ$, refroidie à 0° . Lorsque la réaction est terminée, on évapore la couche aqueuse au bain-marie, sans trop la concentrer, de façon à ce que la cristallisation ne commence qu'un certain temps après le refroidissement complet de la solution.

Il se dépose ainsi un mélange d'orthocyanobenzènesulfonate

d'ammonium, de sel ammoniacal de la benzoylsulfimide et de chlorure d'ammonium :



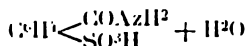
Pour purifier le cyanobenzènesulfonate d'ammonium, on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'eau et dans l'alcool absolu. Le sel pur se présente sous forme d'aiguilles transparentes, insolubles dans l'alcool et dans l'éther; quelquefois on obtient de grandes lamelles qui constituent probablement un sel hydraté.

L'orthocyanobenzènesulfonate de sodium $\text{C}^6\text{H}^5\text{<}\frac{\text{CAz}}{\text{SO}_3\text{Na}}\text{>} + \text{H}_2\text{O}$ se prépare de même que les autres sels, en chauffant une solution aqueuse du sel ammoniacal avec de la soude. Il cristallise en prismes transparents, très solubles dans l'eau.

Le sel de potassium $\text{C}^6\text{H}^5\text{<}\frac{\text{CAz}}{\text{SO}_3\text{K}}\text{>}$ est anhydre; aiguilles peu solubles dans l'eau.

Le sel de baryum $\left(\text{C}^6\text{H}^5\text{<}\frac{\text{CAz}}{\text{SO}_3}\text{>}\right)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ s'obtient difficilement en chauffant le sel ammoniacal avec le quart de la quantité calculée d'hydrate de baryum. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau.

Si l'on cherche à décomposer ce sel par l'acide sulfurique dilué, on obtient, non pas l'acide cyanobenzènesulfonique qu'il a été impossible de préparer, mais l'acide benzamidossulfonique



qui a été décrit par MM. Fahlberg et Barge (*D. ch. G.*, t. 22, p. 759). Cet acide cristallise en aiguilles blanches fusibles à 181-182°, soluble, dans l'éther et dans l'alcool.

Le sel d'ammonium $\text{C}^6\text{H}^5\text{<}\frac{\text{COAzH}^2}{\text{SO}_3\text{AzH}^3}\text{>}$ s'obtient en chauffant l'orthocyanobenzènesulfonate d'ammonium avec de l'acide chlorhydrique dilué pendant quelques heures au réfrigérant ascendant. Il cristallise en aiguilles transparentes fusibles à 219-220°.

Le sel de potassium $\text{C}^6\text{H}^5\text{<}\frac{\text{COAzH}^2}{\text{SO}_3\text{K}}\text{>} + \text{H}_2\text{O}$ se présente sous forme de prismes clinorhombiques solubles dans l'eau; on le pré-

pare comme les suivants, en chauffant le sel d'ammonium avec de la potasse.

Le sel de sodium $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{COAzH}^2 \\ \text{SO}^3\text{Na} \end{smallmatrix} + 2H^2O$ cristallise en lamelles prismatiques assez solubles dans l'eau.

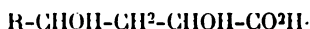
Le sel de baryum $(C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{COAzH}^2 \\ \text{SO}^3 \end{smallmatrix})^2Ba + 5H^2O$ se dépose lentement de ses solutions alcooliques sous forme d'aiguilles mûlées en rosettes. Le sel de calcium devient anhydre à 185° ; aiguilles solubles dans l'eau.

On obtient un sel basique de plomb en chauffant le sel ammoniacal avec de l'hydrate de plomb fraîchement précipité, et en évaporant la liqueur filtrée. Ce sel renferme 59,2 0/0 de plomb et cristallise en aiguilles blanches anhydres.

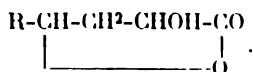
L'o.-cyanobenzènesulfonate d'ammonium se transforme en acide o.-sulfobenzoïque lorsqu'on le chauffe avec un excès d'acide chlorhydrique dilué (2 : 1), à 190° , en vase clos, pendant cinq ou six heures.

P. FREUNDLER.

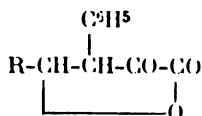
Sur la formation d'acide désylacétique au moyen d'acide phénylpyruvique et d'aldéhyde benzoïque; ERLÉNMEYER jun. (D. ch. G., t. 29, p. 2585; 23.11.96). — L'auteur s'est proposé d'étendre la migration observée par Fittig aux acides de la forme



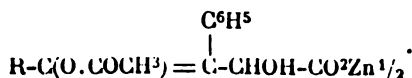
ou plutôt à leur lactone



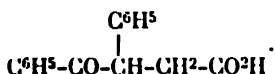
La condensation de l'acide phénylpyruvique avec les aldéhydes aromatiques lui a fourni des corps de la forme générale



La réduction de cette lactone au moyen de poudre de zinc et d'acide acétique porte sur le groupe cétonique et fournit le sel de zinc d'un acide non saturé, acétylé



Ce sel, chauffé avec de l'acide chlorhydrique, perd le groupe acétylé et subit en même temps la migration de Fittig; il fournit finalement un acide cétonique. Cet acide n'est autre que l'acide désylacétique lorsque l'aldéhyde employé au début est l'aldéhyde benzoïque



On a ainsi un moyen de passer d'un acide α -cétonique à un acide γ -cétonique.

L'auteur se propose de reprendre à ce point de vue l'étude du produit de condensation de l'aldéhyde benzoïque avec l'acide pyruvique. Il veut, en outre, examiner si la migration peut se produire en l'absence du groupe carboxyle, pour un alcool non saturé, par exemple.

L. SIMON.

Sur la non-existence de deux acides orthophtaliques; H. L. WHEELER (*Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 829; 10.12.96). — M. W. T. H. Howe a décrit récemment un isomère de l'acide o.-phtalique ordinaire, dont le point de fusion serait 184°, tandis que l'acide ordinaire fondrait à 213°. D'après M. Howe, cet acide β -phtalique s'obtiendrait de deux façons :

1° En dissolvant l'anhydride phtalique dans de la soude diluée, à froid, et en sursaturant ensuite avec précaution par l'acide chlorhydrique;

2° En chauffant l'acide phtalique ordinaire avec de la soude ou de la potasse à 30 0/0 pendant cinq à six heures et en précipitant ensuite par l'acide chlorhydrique après refroidissement.

M. Wheeler fait remarquer qu'il est très difficile d'obtenir de l'acide phtalique pur, c'est-à-dire exempt d'anhydride, d'eau et de sels acides, que, de plus, le point de fusion de l'acide orthophtalique est en réalité un point de décomposition en anhydride et en eau. On obtient en effet des proportions notables d'anhydride lorsqu'on chauffe pendant quelque temps l'acide à 140°.

Ces deux considérations suffisent à expliquer la variation que les divers auteurs ont constatée pour le point de fusion de l'acide phtalique.

M. Wheeler a répété les expériences de M. Howe en opérant exactement dans les mêmes conditions que lui, et en opérant à des températures comprises entre —4° et +1°. Il n'a jamais obtenu que de l'acide orthophtalique ordinaire, fusible à 190, 193, 197° et même 203°, suivant l'état de pureté du corps.

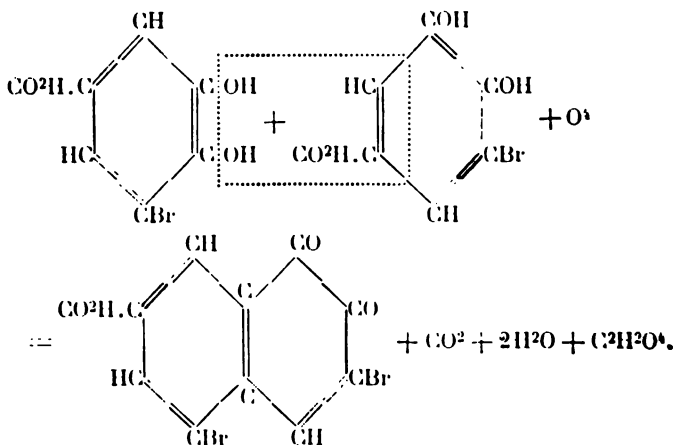
La transformation partielle de l'acide α dans l'isomère β au moyen des acides minéraux concentrés n'a pas pu être constatée non plus.

Enfin, M. Wheeler signale dans les résultats analytiques de M. Howe, un certain nombre d'erreurs qu'il suppose être d'origine typographique.

M. Graebe vient de reprendre de son côté les expériences de M. Howe, et il arrive à la même conclusion que M. Wheeler, à savoir, qu'il n'y a qu'un seul acide o.-phtalique et que l'acide β de M. Howe, n'est qu'un acide impur.

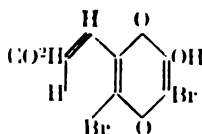
P. FREUNDLER.

Action de l'acide azotique sur l'acide bromoprotocatéchique
Acide 3.5-dibromo- β -naphtoquinone-7-carbonique; Th. ZINCK
et Br. FRANCKE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 293, p. 120-175). — L'action de l'acide azotique étendu (de 1,2 de densité) sur l'acide bromoprotocatéchique est très énergique et ne doit pas être effectuée sur plus de 2 grammes d'acide protocatéchique et 5 grammes d'acide azotique à 0°. Il se produit un vif dégagement de gaz et une solution brune d'où se sépare aussitôt une poudre cristalline rouge; on étend d'eau glacée et on lave le dépôt. Le produit ainsi obtenu est l'acide dibromonaphtoquinonique $C^{14}H^4Br^2O^4$ pur; le rendement en est de 34 à 36 0/0. L'eau-mère cède à l'éther une huile encore étudiée, puis par cristallisation de l'acide oxalique. La production d'acide dibromonaphtoquinonique est évidemment complexe. Deux molécules d'acide bromoprotocatéchique C^7H^5Br entrent en jeu avec élimination de CO^2H et de C^2



La constitution de l'acide naphthoquinonique a été établie par ses réactions.

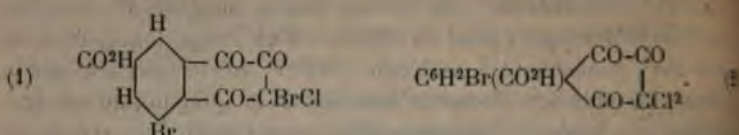
L'acide dibromonaphtoquinone-carbonique se dissout le plus facilement dans l'acétone, moins bien dans l'alcool, peu dans l'éther et le chloroforme, pas du tout dans le benzène. Il cristallise dans l'acide acétique chaud en aiguilles d'un rouge foncé, fusibles à 253-254°, renfermant 1 molécule $C^2H^4O^2$ qu'elles perdent par la chaleur. Le chlorure stanneux transforme la quinone, en solution acétique, en *acide 3.5-dibromo-3-hydronaphtoquinone-carbonique* $C^{14}H^6Br^2O^4$ qui se sépare de la solution encore chaude en cristaux grenus, jaune paille, solubles dans l'alcool chaud et dans l'acétone, insolubles dans le benzène. Le dérivé *diacétyl* $C^{14}H^4(C^2H^3O)^2Br^2O^4$ cristallise en lamelles incolores, fusibles à 239°. L'o.-phénylène-diamine transforme la quinone en *acide dibromonaphtazine-carbonique* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ | \\ \text{Az} \end{smallmatrix} C^{10}H^3Br^2 CO^2H$, aiguilles d'un jaune sale. La soude convertit la quinone, ainsi que l'hydroquinone en *acide 3.5-dibromoxynaphtoquinom-7-carbonique*



On délaye 10 grammes d'acide quinonique dans 300 centimètres cubes d'eau et on y ajoute 100 centimètres cubes de soude à 10/0, puis on soumet la solution au contact de l'air jusqu'à ce qu'elle se soit colorée en rouge franc. On ajoute ensuite HCl et l'on chauffe; le nouvel acide se dépose alors à l'état cristallin. Quant à la solution filtrée, elle renferme la *lactone de l'acide bromophényl- α -bromo- β -oxypropionedicarbonique* (voir plus loin). Cette dernière se produit moins abondamment lorsqu'on part de l'hydroquinone. L'acide dibromoxynaphtoquinone-carbonique est soluble dans l'alcool, très peu dans les autres dissolvants. Il cristallise dans l'acide acétique chaud en petites aiguilles fusibles vers 281°, avec effervescence, et renfermant 1 molécule $C^2H^4O^2$. Le MnO^2K le transforme en acide bromotrimellique; l'o.-phénylène-diamine en *acide dibromonaphteurhodol-carbonique* $C^6H^4 \text{Az}^2 C^{10}H^2Br^2(OH)(CO^2H)$, grains d'un rouge foncé; ses sels alcalins, peu solubles, sont rouges.

Action du chlore sur l'acide dibromoxynaphtoquinone-carbonique. — Elle est différente suivant la nature du dissolvant. Avec le chloroforme, il y a addition de chlore avec élimination de HCl

et il se forme un *acide dibromochlorotricétônaphthaline-carbonique* (1), mélangé d'*acide bromodichlorotricétocarbonique* (2)

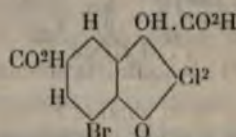


Le second se forme presque exclusivement en solution acétique. Pour le préparer, il vaut mieux chlorurer, en présence de CHCl_3

l'acide bromochloré (décrit plus loin) $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}(\text{CO}^2\text{H}) \begin{array}{l} \diagup \text{CO-COH} \\ \diagdown \text{CO-CCl} \end{array}$

Après évaporation du chloroforme, on traite le résidu par l'éther et on ajoute du benzène à la solution étherée. L'acide dichloré cristallise alors en aiguilles incolores, décomposables par la fusion (au delà de 160°). Les cristaux renferment $\text{C}^{14}\text{H}^3\text{Cl}^2\text{BrO}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le chlorure stanneux régénère l'acide bromochloré primitif.

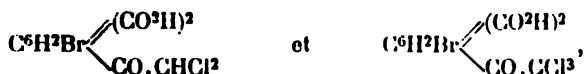
L'*acide bromo-6-carboxyl-2-dichloro-3-cétohydrindène-1-oxy-carbonique*



— Il se produit très aisément par hydratation de la dichlorotricétone ci-dessus par simple hydratation : dissolution dans la soude et addition de HCl . Il se dépose en tables quadrangulaires brillantes, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétone, peu ou point dans le chloroforme ou le benzène. Les cristaux renferment $3\text{H}_2\text{O}$, ceux obtenus par dissolution dans l'acide azotique (de 1,4 de densité) n'en renferme qu'une molécule. Fusion à 160° avec effervescence. L'éther diméthylique $\text{C}^9\text{H}^3\text{Cl}^2\text{BrO}^2(\text{CO}^2\text{CH}_3)^2$ est en cristaux brillants, fusibles à $168-169^\circ$.

L'acide oxyhydrindène-carbonique dissous dans AzO^3H et traité par l'acide chromique est transformé en *4-bromo-6-carboxyl-2-dichloro-1.3-dicétohydrindène* $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}(\text{CO}^2\text{H}) \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{Cl}^2$, composé qui se dépose par refroidissement de sa solution alcoolique en croûtes cristallines fusibles avec effervescence à 280° , solubles dans l'acétone et dans l'acide acétique, presque insolubles dans l'éther et dans le benzène. L'action des alcalis et celle du chlorure

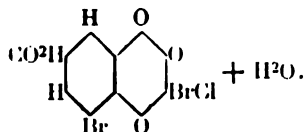
de chaux le transforment en *acides dichloro- et trichloracétobenzène-dicarboniques*



qui doivent être envisagés comme des dérivés isophtaliques. Le premier cristallise dans l'acide azotique de 1,4 de densité en cristaux pointus fusibles à 226-227° avec dégagement de gaz. L'acide richloré cristallise dans l'acide azotique en octaèdres peu solubles dans l'eau et dans l'acide azotique, fusibles à 235°. L'éther méthyl-lique $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^3\text{Br}(\text{O})^3$ cristallise en rosettes fusibles à 169°.

Cet acide trichloré, comme la plupart des composés précédents fournit l'acide bromotrimellitique $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}(\text{CO}^2\text{H})^3$ par l'action des alcalis. La meilleure manière pour l'obtenir est l'oxydation par MnO_4K de l'acide chlorobromo- ou dibromoxynaphtoquinone-carbonique dissous dans un excès de soude. L'acide bromotrimellitique est soluble dans l'alcool, l'éther, l'eau chaude, presque insoluble dans le benzène et le chloroforme. Il cristallise dans l'acide azotique en petits cristaux aciculaires fusibles vers 237°; après avoir été solidifié, son point de fusion s'abaisse vers 200°. L'éther méthyl-lique acide $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br} \begin{array}{l} \nearrow (\text{CO}^2\text{CH}^3)^3 \\ \searrow \text{CO}^2\text{H} \end{array}$, obtenu par éthérification par HCl à 0°, cristallise dans l'eau chaude en aiguilles déliées fusibles à 130-131°, solubles dans la plupart des dissolvants, sauf le benzène. L'éther triméthyl-lique $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}(\text{CO}^2\text{CH}^3)^3$, obtenu à l'aide du sel triargentique, cristallise en aiguilles mamelonnées, déliquescentes dans le chloroforme, fusibles à 110°.

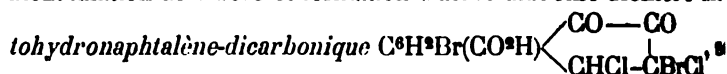
Acide 3,5-dibromo-3-chloro-1,2,4-tricétohydronaphtalène-7-carbonique



On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sur l'acide dibromoxynaphtoquinonique délayé dans le chloroforme; les aiguilles de cet acide se transforment en un produit amorphe s'agglutinant à 160° et fondant vers 253°. Le dérivé dibromochloré est nélangé du dérivé 5-bromo-3-dichloré.

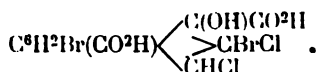
Action du chlore sur l'acide dibromo-3-naphtoquinone-carbonique. Effectuée à froid en présence d'acide acétique, il y a simple-

ment fixation de chlore et formation d'*acide dibromo-dichloro-dihydrônaphthalène-dicarbonique* $C^6H^2Br(CO^2H)$

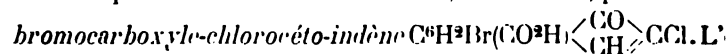


soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique, peu dans le benzène et le chloroforme. Il cristallise en rosettes renfermant 1 molécule H_2O . Il est soluble à une douce chaleur dans l'acétate de sodium, mais à l'ébullition il est décomposé. La soude le dédouble avec formation d'un *acide hydrindénoxy-carbonique*. Les agents réducteurs (Sn) lui enlèvent 1 at. Br (3) et 1 at. Cl (4), une réduction plus énergique substitue 1H à 1Cl pour donner l'*acide 5-bromo-1.2-hydrônaphthoquinone-carbonique*. La chaleur seule ($175-180^\circ$) le transforme en *acide chlorobromonaphthoquinone-carbonique*.

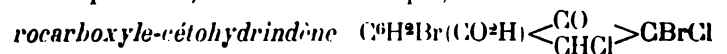
Acide 2.4-bromo-2.3-dichloro-6-carboxylhydrindène-oxy-carbonique



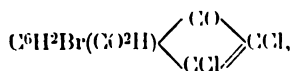
— Se forme par hydratation (soude caustique) de l'*acide dichlorodibromé*. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et cristallise en tables minces fusibles à 242° ; l'eau bouillante le décompose avec élimination de HBr, HCl et CO_2 , pour donner



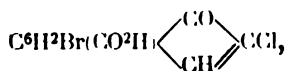
l'oxydation par CrO_3 , en solution acétique, conduit au *dibromodichlorocarboxyle-cétohydrindène*



qui cristallise dans l'acide acétique en fines aiguilles fusibles à 205° ; et que la soude convertit dans le *dérivé céto-indénique*



qui cristallise dans l'acide azotique chaud, de 1.4 de densité, est soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme; son sel de sodium est jaune et peu soluble. Ce dérivé fixe Cl_2 et le produit d'addition est cristallisable dans l'acide azotique et fond vers $165-175^\circ$. L'eau bouillante convertit l'*acide dibromodichlorocarboxylhydrindénoxy-carbonique* en *bromochlorocarboxyle-céto-indène*

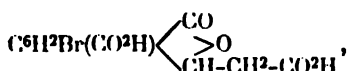


crystallise en lamelles jaunes, se charbonnant vers 250° et qui ; le produit d'addition est en lamelles fusibles à 230°.

Obtention de l'acide dibromo-β-naphtoquinonique par la Lactone de l'acide 4-α-bromo-β-oxypropion-5-bromisoph-

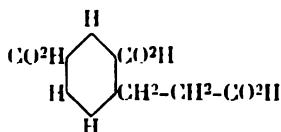
— Cette lactone $C^6H^3Br(CO^2H) \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown O \\ CH-CHBr.CO^2H \end{matrix} + HO^2$

plus haut, peut être séparée de sa solution aqueuse, après addition de l'acide dibromoxynaphtoquinonique, par agitation à l'éther. Sa solution étherée l'abandonne sous forme d'une huile, arrosée d'un peu d'acide azotique, en refroidissant, se transforme en un précipité sablonneux. Il cristallise dans HCl et HO²H en lamelles fusibles à 224° en se décomposant ; en outre, le produit se solidifie et fond de nouveau vers 200° son *éther méthylique* $C^6H^3Br^2O^2(CO^2CH^3)^2$ cristallise en prismes incolores fusibles à 168°, insolubles dans la soude. Cette lactone fournit les produits de transformation suivants par l'action de IH en présence du phosphore, à 160°, on obtient la *lactone oxypropiohromo-isophtalique*



cristallise dans l'acide azotique et fond à 275-276° et donne un *éther méthylique* en lamelles fusibles à 102°.

La réduction par l'amalgame de sodium conduit à l'acide *propylophthalique asym.*



dans l'eau chaude, l'alcool, l'acétone, peu dans l'éther et le chloroforme ; il cristallise en grains incolores, fusibles à 265-266°.

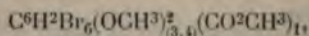
L'action d'une quantité théorique de baryte très étendue sur la lactone, on obtient l'acide *4-acéto-5.-bromo-isophtalique* $(CO^2H)^2COCH^3$; celui-ci cristallise dans l'eau en cristaux incolores.

Son éther diméthylique cristallise en prismes qui fondent à 114-115°. L'amalgame de sodium transforme l'acide *éthylisophtalique asym.* $C^6H^3(C^2H^5)(CO^2H)^2$ qui se sépare par le refroidissement sous forme d'une poudre grasse, à 256-267° en brunissant.

ED. WILLM.

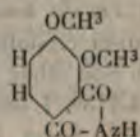
Sur l'acide bromoprotocatéchique et les trois acides bromo- et nitrovératriques isomériques; Th. ZINCKE et Br. FRANCEE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 293, p. 175-193). — L'acide bromoprotocatéchique obtenu par bromuration à 12-16° en solution acétique est, d'après ses relations avec l'un des acides bromovératriques, l'acide méthabromé, par rapport à CO^2H , c'est-à-dire $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}_3(\text{OH})_{(3,4)}(\text{CO}^2\text{H})_1$; il cristallise dans l'eau ou dans l'acide acétique en fines aiguilles fusibles à 224°; par la bromuration à chaud, on obtient l'acide tribromé, et le tétrabromopyrocatechine. Le dérivé diacétylé le premier de ces acides cristallise en aiguilles et fond à 187°. L'éther méthyllique $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}(\text{OH})^2\text{CO}^2\text{CH}^3$ fond à 201-202° et se présente en cristaux incolores. Son oxydation par l'acide azotique ne donne pas, comme celle de l'acide libre, de dérivé naphthalique mais un éther quinone-carbonique. Le traitement par l'iode de méthyle fournit l'éther bromovératrique $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}_3(\text{OCH}^3)^2\text{CO}^2\text{CH}^3$ qui cristallise dans le benzène en prismes à quatre pans, fusibles à 71-72°. L'acide 5-bromovératrique résultant de la saponification de l'éther cristallise en aiguilles déliées, fusibles à 191°, solubles dans le chloroforme, l'éther, l'acétone, moins dans le benzène et dans l'acide acétique. On obtient le même acide fusible à 191° en oxydant le *nitro-eugénol*; réduisant l'acide nitré et substituant Br au groupe AzH^2 à l'aide du bromure cuivreux.

En partant du 6 nitrovératrate de méthyle (action de Cu^2Br^2 sur le dérivé amidé) ou par la bromuration directe de l'éther vératrique, on obtient le 6-bromovératrate de méthyle



qui cristallise dans le benzène ou le méthanol et fond à 88-89°. L'acide 6-bromé, résultant de sa saponification, cristallise en fines aiguilles et fond à 183-184°.

Acide 2-bromovératrique $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}_2(\text{OCH}^3)^2\text{CO}^2\text{H}$. — Il a été obtenu en partant de l'acide amidovératrique obtenu d'après Kuhn (*Bull.*, t. 13, p. 1369) à l'aide de l'hémipinimide

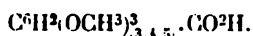


L'acide amidé a été diazoté puis traité par Cu^2Br^2 . L'acide 2 bro-

movératrique cristallise en aiguilles qui fondent à 201-202°. Son **éther méthylique** fond à 45° et cristallise dans le benzène chaud en aiguilles, déliquescentes dans l'éther, solubles dans le chloroforme et dans l'acide acétique.

L'**éther 6-amidovératrique** obtenu par réduction du dérivé nitré, cristallise en tables clinorhombiques, fusibles à 183°, peu solubles dans l'éther et le benzène, avec une fluorescence bleue, plus solubles dans les autres dissolvants organiques.

Acide 5-nitrovératrique $C^6H^3(AzO^2)_3(OCH^3)^2.CO^2H$; a été préparé en alcoillant le nitro-eugénol potassique, puis oxydant le produit alcoolé par MuO^4K . Il cristallise en fines aiguilles fusibles à 194°. Son éther méthylique fond à 78° et cristallise en fines aiguilles. Il est transformé, par le procédé suivi pour ses isomères, en acide bromovératrique identique avec celui obtenu par bromuration directe. Le dérivé amidé a aussi été transformé en dérivé oxyméthylé qui est identique avec l'acide triméthylgallique



ED. WILLM.

Sur l'action de l'acide sulfurique sur l'anisol; W. B. SHOBER (*Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 358; 10.12.96). — En chauffant au bain-marie un mélange d'anisol et d'acide sulfurique concentré, en excès, l'auteur a obtenu deux acides anisol monosulfoniques et un acide disulfonique, ce dernier a déjà été décrit (*Am. chem. Journ.*, t. 15, p. 388).

L'auteur a repris l'étude de cette réaction dans le but de déterminer les conditions qui favorisent la production de l'un et de l'autre acide. Dans chaque expérience, le produit de la réaction a été transformé en sel de baryum, puis en sel de sodium; ce dernier a été traité par l'oxychlorure de phosphore pour obtenir le chlorure d'acide avec lequel on a enfin préparé l'amide. Les amides des acides sulfoniques peuvent être facilement séparées par cristallisation.

1° En mélangeant 85 grammes d'acide sulfurique avec 10 grammes d'anisol, et en chauffant le tout au bain-marie pendant trente-cinq minutes, on obtient les proportions suivantes :

Amide anisol parasulfonique.....	91,6 %
Amide anisol orthosulfonique.....	7,7
Diamide anisol disulfonique.....	0,6

2° Des volumes égaux d'acide sulfurique et d'anisol sont mélan-

gés sans chauffer (la température s'élève à 52°), puis précipités par l'eau; au bout de quelques heures, on obtient :

Amide anisol parasulfonique.....	87.5 0/0
Amide anisol orthosulfonique.....	12 5

3° On chauffe au bain-marie pendant trente minutes, un mélange d'anisol (1 part.) et d'acide sulfurique (2 part.). Résultat :

Amide parasulfonique.....	90.60 %
Amide orthosulfonique.....	1.34
Diamide disulfonique.....	8.06

En opérant de même, mais avec un excès d'acide sulfurique (4 part.), on obtient sensiblement les mêmes proportions.

Avec 6 parties d'acide, il ne se forme plus d'acide orthosulfonique :

Amide anisol parasulfonique.....	74.07 0/0
Diamide disulfonique.....	25.92

Si l'on chauffe pendant une heure, la quantité de diamide peut s'élever jusqu'à 35,72 0/0.

Avec 10 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'anisol, on obtient:

Amide parasulfonique.....	2.44
Diamide disulfonique.....	87.56

La température a une influence marquée sur la réaction : au-dessus de 125° il ne se forme plus que de l'acide parasulfonique.

En résumé, l'acide anisoldisulfonique se forme en d'autant plus grande quantité qu'il y a plus d'acide sulfurique ; l'acide ortho prend naissance en petite quantité lorsqu'on opère à la température ordinaire.

L'amide de l'acide anisoldisulfonique $C^6H^3.(OCH^3)(SO^2AzH^3)$ cristallise en prismes nacrés fusibles à 239°, solubles dans l'alcool et dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide.

L'anilide de l'acide anisolparasulfonique $C^6H^4(OCH^3).SO^2AzH C^6H^3$ se présente sous forme d'aiguilles soyeuses, fusibles à 109°, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau bouillante et insolubles dans l'eau froide.

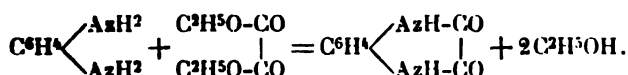
P. FREUNDLER.

Action de l'oxalate d'éthyle sur les amines aromatiques; R. MEYER et SEELIGER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2640; 9.11.96). — Les auteurs ont trouvé que l'éther oxalique réagit sur les amines aro-

matiques comme il réagit sur l'ammoniaque en donnant des oxamides avec perte d'alcool.

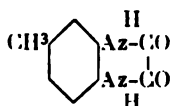
Aniline et éther oxalique. — Le produit de la réaction est la diphenyloxamide connue depuis longtemps et fusible à 245° :

Orthophénylènediamine et éther oxalique. — La réaction se passe suivant l'équation suivante :



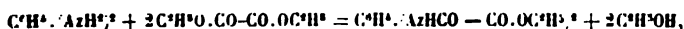
L'orthophénylèneoxamide cristallisée dans l'alcool se présente sous forme de longues aiguilles infusibles. Cette substance possède des propriétés acides faibles et se dissout dans les alcalis.

Orthotoluylènediamine et éther oxalique. — L'orthotoluylèneoxamide que l'on obtient dans cette réaction :

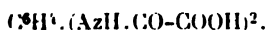


possède des propriétés analogues à son homologue inférieur.

Métaphénylènediamine et éther oxalique. — La métaphénylène-diamine réagit avec l'éther oxalique d'une manière un peu différente :

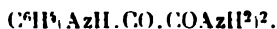


L'éther métaphénylène-diamineoxamique, cristallisé dans l'alcool, se présente sous forme de paillettes fusibles à 140°. Par ébullition avec les alcalis faibles, il y a saponification et par addition d'acide, il se précipite l'acide correspondant



Ce dernier est fusible à 225-230°.

Si, au lieu d'employer un alcali, on se sert d'ammoniaque pour la saponification, il se forme la métaphénylènedioxamide



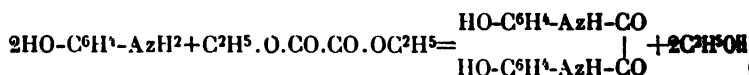
Paraphénylènediamine et éther oxalique. — Ces substances réagissent l'une sur l'autre, comme le font la métaphénylènediamine et l'éther oxalique.

Éther paraphénylènedioxamique $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzH}.\text{CO}.\text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5)^2$. — Cristaux incolores, fusibles à 215°.

Acide paraphénylènedioxamique $C^6H^4.(AzH.CO.COOH)^2$. — Son sel sodique est presque insoluble dans l'eau froide.

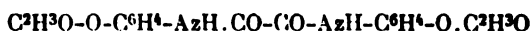
Paraphénylènedioxamide $C^6H^4.(AzH.CO.COAzH^2)^2$. — Cristaux microscopiques ne fondant pas encore à 310° .

Orthoaminophénol et éther oxalique. — La réaction a lieu d'après l'équation suivante :



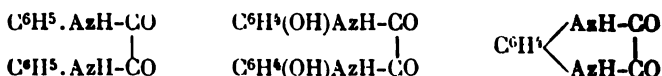
L'orthodioxydiphényloxamide se présente sous forme de petites paillettes fusibles à $280-282^\circ$.

Le diacétate suivant :

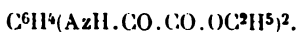


a été préparé par l'action de l'anhydride acétique, il est fusible à 201° .

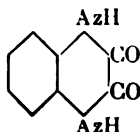
Il résulte de ces recherches que les monamines, les orthodiamines et l'orthoaminophénol réagissent de la manière suivante :



par contre, les métadiamines, ainsi que les dérivés para, donnent les corps suivants :



Les caractères absolument différents des dérivés ortho proviennent, d'après les auteurs, de la chaîne fermée qu'ils contiennent dans leur molécule



G. F. JACBERT.

Uramides, uréthanes et oxaméthanes des p.- et m.-phénylène-diamines ; H. SCHIFF et A. OSTROGOVICH (*Lieb. An. Ch.*, t. 293, p. 371 à 388). — DÉRIVÉS DE LA PARAPHÉNYLÈNE-DIAMINE. — *Acétyl-p.-phénylène-diamine*. — On obtient son chlorhydrate $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} AzHC^2H^3O \\ AzH^2.HCl \end{smallmatrix}$ en faisant bouillir le dichlorhydrate de la diamine (100 gr.) avec l'acétate de sodium sec (45 gr.), dissous dans

une petite quantité d'eau. En employant le double d'acétate, c'est encore le dérivé monacétylé qui se forme, mais à l'état de liberté. Ce dérivé cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 162-162°,5. Le sulfate acide, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallise en petites aiguilles fusibles à 285° en se décomposant.

Acétamidophényluréthane $C^6H^4 \begin{smallmatrix} < AzH.C^2H^3O \\ < AzH.CO^2C^2H^5 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (4) \end{smallmatrix}$. — Obtenu en traitant l'acétylphénylène-diamine, délayée dans l'éther, par le chlorocarbonate d'éthyle. Elle cristallise dans l'alcool et fond à 202°,5. Traitée par HCl concentré, elle fournit le *chlorhydrate d'amidophényluréthane*, aiguilles fusibles à 212-214° en se décomposant. L'*amidophényluréthane* cristallise en longues aiguilles et fond à 72-73°.

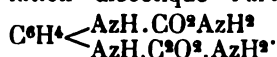
Acétamidophénylurée (action de AzCOK sur le chlorhydrate d'acétylphénylène-diamine). Cristallise en longues aiguilles fusibles à 354° (corr.). — Traitée par HCl concentré, elle fournit le *chlorhydrate d'amidophénylurée* $C^6H^4(AzH^3.HCl).AzH.COAzH^2$ cristallisable en lamelles. L'*amidophénylurée* libre est en lamelles fusibles à 129-130°, se colorant rapidement à l'air. — En fondant l'acétylphénylène-diamine avec l'acétamidophénylurée, les auteurs ont obtenu la *bis-acétamidophénylurée* $CO \begin{smallmatrix} < AzH.C^6H^4.AzHC^2H^3O \\ < AzH.C^6H^4.AzHC^2H^3O \end{smallmatrix}$, lamelles brillantes, fusibles à 344° (corr.). Traitée par HCl, elle donne la *bisamidophénylurée* $CO(AzH.C^6H^4.AzH^3)^2_{(1,4)}$ déjà décrite par Fleischer et Nemes.

Uramidophényluréthane $C^6H^4 \begin{smallmatrix} < AzH.COAzH^2 \\ < AzH.CO^2C^2H^5 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (4) \end{smallmatrix}$ (par l'amidophényluréthane et AzCOK). — Petits prismes transparents, fusibles à 197-198°.

Uréthane-phényloxaméthane $C^6H^4 \begin{smallmatrix} < AzH.C^2O^2.OC^2H^5 \\ < AzH.CO^2C^2H^5 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (4) \\ (1) \end{smallmatrix}$. — Obtenue par ébullition de l'amidophényluréthane avec l'éther oxalique, en solutions alcooliques, elle cristallise en aiguilles aplaties, fusibles à 131-132°. La solution alcoolique donne avec l'ammoniaque l'*uréthane-phényloxamide*, masse pulvérulente fusible à 301-302°.

— L'*anilide* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} < AzH.CO^2C^2H^5 \\ < AzH.C^2O^2.AzHC^6H^5 \end{smallmatrix}$ se dépose par le refroidissement de la solution alcoolique en aiguilles microscopiques qui fondent à 351° (corr.). — L'*uramidophényloxaméthane*, isomérique avec l'uréthane-phényloxamide, soit $C^6H^4 \begin{smallmatrix} < AzH.COAzH^2 \\ < AzH.C^2O^2.OC^2H^5 \end{smallmatrix}$, obtenue par l'éther oxalique et l'amidophénylurée cristallise en aiguilles fusibles à 210-211°. L'ammoniaque précipite de sa so-

lution alcoolique l'*uramidophényloxamide* presque insoluble,

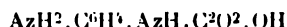


DÉRIVÉS DE LA M.-PHÉNYLÈNE-DIAMINE. — *Dérivé monacétylé.* — Sa préparation est moins nette que celle du dérivé *para*. Son chlorhydrate, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, est une masse cristalline rougeâtre, altérable à l'air, fusible vers 194°. — Le dérivé acétylé libre est très altérable et incristallisable. — La *m.-acétylamidophénylurée* cristallise en aiguilles rougeâtres qui fondent à 225°. Dans sa préparation, il se produit en outre une poudre jaune qui paraît être la *m.-phénylénurée* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{AzH})^2\text{CO}$.

La saponification par HCl de cette acétylurée fournit le *chlorhydrate de m.-amidophénylurée*, lamelles fusibles à 281-282°; l'*amido-phénylurée* libre est incristallisable.

Les essais faits pour obtenir les divers dérivés *méta* correspondant aux dérivés *para* ci-dessus, n'ont donné que des résultats peu satisfaisants.

L'*acide m.-amidophényloxamique* de Klusemann



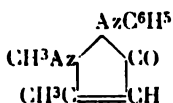
donne un chlorhydrate cristallisable en aiguilles peu solubles, ne se décomposant qu'au delà de 300°. Le sel de K cristallise dans l'alcool en lamelles jaunes. Chauffé à 130-145° avec un excès d'urée, il fournit l'*acide uramidophényloxamique* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{AzH} \cdot \text{COAzH}^2 \text{ (1)} \\ \text{AzH} \cdot \text{C}^2\text{O}^2 \cdot \text{OH} \text{ (3)} \end{cases}$ qui cristallise en petites aiguilles fusibles à 230°. L'anhydride acétique transforme l'*acide m.-amidophényloxamique* en *acide acétamidophényloxamique*, produit pulvérulent, fusible à 125° et se décomposant à 130°. — *Acide m.-phénylène-dioxamique*



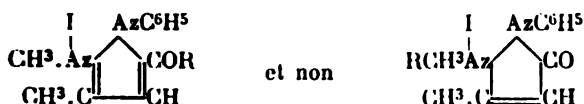
Il prend naissance lorsqu'on fait bouillir l'acétyl-m.-phénylène-diamine avec l'éther oxalique; il y a donc mise en liberté d'alcool et d'acide acétique. Le produit de la réaction se dissout, après évaporation au bain-marie, en partie dans l'alcool qui l'abandonne par concentration en mamelons cristallins jaunes; c'est l'*acide dioxamique* qui fond vers 240° en se décomposant. La partie insoluble dans l'alcool paraît être une oxamide complexe.

ED. WILLM.

Recherches sur l'antipyrine. Action des éthers haloidiques;
L. KNORR (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 293, p. 1 à 41). — L'antipyrine

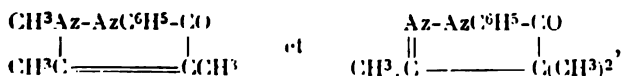


fixe facilement vers 60° les iodures alcooliques, mais le produit d'addition a pour constitution



Si cette dernière formule était exacte, il devrait y avoir *identité* entre le produit de l'action de l'iodeure d'éthyle sur l'antipyrine et celle de l'iodeure de méthyle sur l'*homo*-antipyrine (c'est-à-dire l'antipyrine dans laquelle CH^3Az est remplacé par $\text{C}^2\text{H}_5\text{Az}$). Ces produits ne sont donc pas de véritables iodo-alcoïlates, mais des *pseudo-iodalcoïlates* qui se trouvent être identiques avec les iodalcoïlates de l'éther phénylique de la pyrazolone commerciale.

Par la fusion, et même déjà vers 80°, ces pseudo-iodalcoïlates se dédoublent en iodeure alcoolique et antipyrine. A une température plus élevée, en tubes scellés, il se produit de la 4-méthylan-
 tipyrine et de la 1-phényl-3-méthyl-4-diméthylpyrazolone



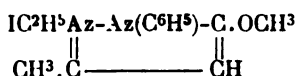
c'est-à-dire les produits même qu'on obtient par l'action de l'iodeure de méthyle sur l'antipyrine vers 200°.

Pseudo-iodométhylate d'antipyrine (ou iodométhylate de 1-phényl-3-méthyl-5-méthoxypyrazol). — Préparée par l'antipyrine ou par le 1-phényl-3-méthyl-5-méthoxypyrazol, il cristallise en cristaux clinorhombiques, fusibles vers 130° en se décomposant. Traité par les alcalis, il fournit de l'antipyrine. Le *chloroplatinate* $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Az}_2\text{O}_2\text{PtCl}_6$ cristallise en aiguilles orangées, fusibles vers 210°.

Pseudo-iodéthylate d'antipyrine. — Préparé avec l'antipyrine et $\text{C}^2\text{H}_5\text{I}$, ou par l'action de CH_3I sur le phénylméthyléthoxypyrazol, il cristallise en prismes clinorhombiques, fusibles vers 113-116°; cependant le produit obtenu par l'antipyrine offre, lorsqu'on ne l'a

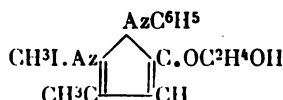
pas fait recristalliser dans l'alcool étheré, certaines différences cristallographiques qui tiennent peut-être aux conditions de la cristallisation ou à ce que le produit immédiat représente le vrai iodéthylate d'antipyrine. Le *chloroplatinate* fond vers 195°.

Pseudométhylate d'homoantipyrine ou iodométhylate de 1-phényl-3-méthyl-5-méthoxypyrazol



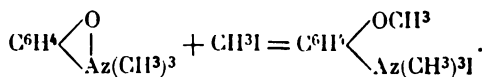
— Il se dédouble assez nettement, à 114-115°, en iodure de méthyle et homoantipyrine (fusible à 70-72°). Il est donc différent de l'iodéthylate d'antipyrine qui se dédouble de $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ et antipyrine. Le *chloroplatinate* cristallise en prismes orangés, fusibles vers 195°.

Iodométhylate de 1-phényl-3-méthyl-5-oxéthoxypyrazol

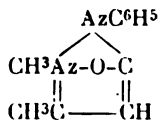


— Obtenu par addition de CH^3I au phénylméthylloxéthoxypyrazol (*D. ch. G.*, t. 28, p. 713). Il fond à 129-130° et ne se décompose que vers 170°.

Le mode de fixation des iodures alcooliques sur l'antipyrine rappelle la fixation sur certaines *bétaïnes*, notamment la *phénolbétaine* pour laquelle on a, d'après Griess :



On pouvait donc se demander si l'antipyrine ne constitue pas une bétaine

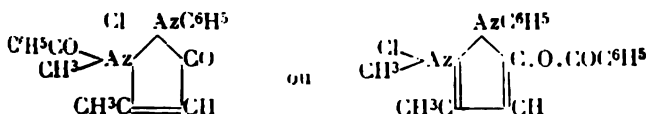


Néanmoins, si on la compare à la bétaine ci-dessus de l'hydrate d'oxyphényltriméthylammonium de Griess, qui est la mieux connue, on trouve que cette assimilation n'est pas justifiée. En effet, la phénolbétaine de Griess cristallise dans l'eau en prismes qui ont pour composition $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ | \\ \text{Az}(\text{CH}^3)^3 \end{array} + \text{H}^2\text{O}$ et qui se déshydratent de

reau à 105°; anhydre, le composé reprend l'eau au contact de ; l'hydrate est en réalité l'hydrate $C^6H^4 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \\ Az(CH_3)_3 \end{smallmatrix} OH$. La phé-
 étaïne de Griess donne, par la distillation sèche, l'o.-diméthyl-
 de-anisol, par transposition moléculaire $C^6H^4 \begin{smallmatrix} OCH^3 \\ \diagup \\ Az(CH_3)_3 \end{smallmatrix}$. Sa
 tion est *alcaline* et, en raison du caractère phénolique de l'hy-
 e, la solution n'est pas précipitée par les alcalis. L'antipyrine
 re aucun de ces caractères; elle ne fixe pas d'eau pour donner
 base ammoniée; elle est *neutre*, distillable sans modification
 et précipitée de sa solution par la potasse. Les pseudo-iod-
 ilates offrent des différences analogues.

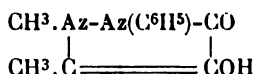
Le mémoire se termine par des considérations sur les transpo-
 ns intramoléculaires, pour lesquelles nous renvoyons à l'ori-
 al, et sur la constitution de l'antipyrine. ED. WILLM.

sur un produit d'addition du chlorure de benzoyle à l'anti-
 rine; L. KNORR et P. RABE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 293, p. 42 à
 . — Les deux combinaisons s'unissent en solutions benzéniques.
 chlorobenzoylate d'antipyrine qui se sépare fond à 129-130°;
 est insoluble dans l'éther, le benzène, la ligroïne; soluble dans
 alcool, l'acétone, le chloroforme. Il cristallise en prismes lorsqu'on
 oute du benzène à sa solution chloroformique. Il est bien moins
 able que les pseudo-iodalcoïlates; la soude en sépare l'antipyrine;
 eau bouillante le décompose. Une température de 180° le dédouble
 n partie (2/3 environ) en antipyrine et chlorure de benzoyle, en
 artie en CH^3Cl et phénylméthylbenzoylpyrazolone de Nef, fusible
 173°. Cette dernière fournit, par addition de CHI_3 , un *iodoben-*
zoylate que la fusion dédouble principalement en ses composants,
 avec une petite quantité d'iodure de benzoyle et d'antipyrine. Le
 chlorure d'argent transforme cet iodobenzoylate en *chloroben-*
zoylate, identique avec celui obtenu directement; les deux com-
 posés fournissent le même *picrate* $C^{16}H^{17}Az^3O^3 \cdot OC^6H^3(AzO^3)^3$
 fusible à 419-420°; D = 1,421 à 12°. Il est encore difficile de déci-
 der si l'addition de $COClC^6H^5$ correspond à l'une des deux formules :



ED. WILLM.

Sur la 1-phényl-2.3-diméthyl-4-oxy-5-pyrazolone ou 4-amidoantipyrine; Rob. PSCHORR (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 293, p. 49 à 55). — La 4-oxyantipyrine



a été obtenue, soit par méthylation de la phénylméthoxy-pyrazolone, soit par l'action de la potasse sur la 4-bromantipyrine. Elle est soluble dans l'eau chaude, l'alcool, le benzène et cristallise en aiguilles incolores fusibles à 182°. Elle offre un caractère phenolique bien marqué; le caractère basique est plus faible que pour l'antipyrine. Elle fournit un dibromure $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Az}_2\text{O}^+\text{Br}^-$ cristallisable dans l'éther en aiguilles qui fondent à 218-220°. Le dérivé benzoylé (dans le groupement C.OH) cristallise dans le toluène fond à 139°.

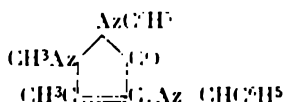
Traitée par l'iode de méthyle et le méthylate de sodium, l'oxyantipyrine fournit l'éther méthylé (= C.OCH₃), petites tables fusibles à 75°. L'éther éthylique fond à 60°. ED. WILLM.

Sur la réduction de la nitroso-antipyrine; L. KNORR et T. GEUTHER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 293, p. 55-57). — Cette réduction par l'étain et HCl fournit le chlorhydrate d'amido-antipyrine. Le chlorhydrate du composé nitrosé $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Az}^+\text{O}^-\text{HCl}$ cristallise en petites aiguilles très altérables. Le chlorhydrate d'amido-antipyrine $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Az}^+\text{O}^-\text{HCl}$ se présente en petits cristaux, fusibles à 231° et se décomposant, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther. Le dérivé diazoïque fournit avec le β-naphtol un précipité brun d'antipyrine-azo-β-naphtol qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles rouges. ED. WILLM.

Sur la 4-amidoantipyrine; L. KNORR et Fr. STOLZ (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 293, p. 58-69). — Le procédé de préparation ci-dessus est défectueux. Il est préférable d'opérer comme il suit : on délaye 217 parties de nitroso-antipyrine dans 2,000 parties d'eau renfermant 30 0/0 d'acide acétique, et 1,000 parties d'alcool. On ajoute, en agitant et refroidissant, de la poudre de zinc jusqu'à ce que la couleur rouge violet, d'abord produite, soit devenue jaunâtre. On verse alors cette solution dans une solution de 110 parties d'acide déshydraté benzoïque dans 200 parties d'alcool. Après quelque temps

il se sépare une bouillie cristalline de *benzylidènamido-antipyrine* qu'on lave à l'alcool à 50 centièmes, puis à l'eau chaude et qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Cette combinaison est dédoublée par HCl en aldéhyde benzoïque et chlorhydrate d'amido-antipyrine. Après concentration au bain-marie, on met la base en liberté par la soude et on l'enlève par le benzène pur; ce dernier l'abandonne par l'évaporation en lamelles allongées jaune clair, fusibles à 109°. Elle cristallise aussi de sa solution aqueuse concentrée. Elle donne, avec le chlorure de chaux et la soude, une coloration rougeâtre. Le *chlorhydrate* est monoacide, tandis que celui de l'isomère renfermant AzH^2 dans le radical phényle (position *para*) est diacide. Le *sulfate* $C^{11}H^{13}Az^3O.H^2SO^4$ est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et cristallise en tables fusibles vers 215°. Le *picrate* est en lamelles fusibles à 144°.

La *benzylidènamido-antipyrine*



est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther et dans le benzène, peu soluble dans l'alcool qui l'abandonne en lamelles jaunes, fusibles à 173°. L'*o.-oxybenzylidènamido-antipyrine* $C^{16}H^{17}Az^3O^2$, obtenue avec l'aldéhyde salicylique, est plus foncée et fond à 194°. La *m.-nitrobenzylidènamido-antipyrine* cristallise en aiguilles orangées, fusibles à 213°.

La *cinnaménylamido-antipyrine* $C^{20}H^{19}Az^3O$ cristallise en lamelles jaunes, fusibles à 160°.

Amido-antipyrine et éther acétylacétique. — On obtient un produit de condensation $C^{17}H^{21}Az^3O^3$ qui cristallise dans l'alcool faible en aiguilles incolores, fusibles à 158-160°. Le produit de condensation avec l'*acide pyruvique* $C^{17}H^{17}Az^3O^5$ (2) est soluble dans l'eau et dans l'alcool, ainsi que dans la soude; il fond à 170° en se décomposant. L'*acétylamido-antipyrine* $C^{14}H^{14}Az^2O.AzHC^2H^3O$ (action de l'acide acétique) est en cristaux fusibles à 197°. La *formylamido-antipyrine* $C^{12}H^{13}Az^3O^2$ cristallise dans l'alcool et fond à 189°. L'action du chlorure de benzoyle en présence de la soude donne le *dérivé dibenzoylé*, cristaux fusibles à 188°.

Antipyriluree $C^{14}H^{14}Az^2O.AzH.CO.AzH^2$. — Obtenue par $AzCOK$ et le chlorhydrate de la base en solution aqueuse, elle cristallise en lamelles fusibles à 245°.

Diantipyril-thio-urée sym $(C^{11}H^{11}Az^2O)^2.(AzH)^2CS$. — Lamelles blanches, fusibles à 248° , peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, obtenues par ébullition de 5 parties d'amido-antipyrine avec 2 parties CS^2 et 10 parties d'alcool. *L'antipyriluréthane*



est en cristaux fusibles à 206° .

Diméthyl-4-amidoantipyrine $C^{13}H^{17}Az^3O$. — Obtenue par l'action de CH_3I en présence de KOH et de méthanol. Cristaux incolores, fusibles à 108° . Donne un *iodométhylate cristallisé* $C^{14}H^{20}Az^3OI$, soluble dans l'eau, peu dans l'alcool, insoluble dans l'éther, fusible à 220° .

Chlorure de diazoantipyrine $C^{11}H^{11}AzO.Az \begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \equiv \\ \diagdown \end{smallmatrix} Az$. — S'obtient facilement par l'action de AzO^2Na sur la solution chlorhydrique de la base. Sa solution n'est pas altérée par l'ébullition. Traitée par l'acétate d'aniline et la soude, elle donne un précipité de *diazopyrinamidobenzène* $C^{17}H^{17}Az^5O$ fusible à $136-137^\circ$. La diazoantipyrine donne des matières colorantes avec les phénols. Avec la *phénylméthylpyrazolone*, elle donne l'*antipyrinhydrazon* $C^{14}H^{11}Az^2O-AzH-Az=C^{10}H^8Az^2O$ cristallisable dans l'alcool en aiguilles rouges qui se décomposent à $200-205^\circ$. ED. WILLM.

Sur quelques dérivés de l'acide diméthacrylique; B. PRENTICE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 292, p. 272 à 295). — L'éther diméthacrylique [*Bull.*, (3), 14, 379] fixe le brome, notamment en solution dans CS^2 pour donner l'éther α - β -dibromoisovalérianique $(CH^3)^2CBr.CHBr.CO^2C^2H^5$, liquide limpide, d'une odeur de menthe, distillant sous la pression de 30 centimètres cubes à $127-128^\circ$. D. à $17^\circ=1,1652$ (eau à 4°). La chloruration de l'éther diméthacrylique en solution dans CCl^4 par le chlore à 0° n'a pas donné de résultats précis.

Acide chloroxyisovalérianique $(CH^3)^2C(OH).CHCl.CO^2H$. — Il a été préparé par fixation d'acide hypochloreux sur l'acide diméthacrylique délayé dans l'eau à 0° . Soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, il cristallise en tables incolores. Ses sels sont peu stables, comme l'acide lui-même. Le sel de calcium cristallise en fines aiguilles très solubles, renfermant $2H^2O$, comme le sel de baryum, poudre blanche très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Les sels de Cd et de Zn , très solubles aussi, cristallisent en petites aiguilles

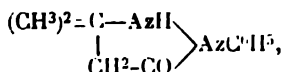
anhydres. Le sel de cuivre cristallise en petites tables anhydres, d'un bleu vert.

L'acide chloroxyisovalérianique perd facilement 1 molécule d'eau pour donner un acide chloré non saturé, ce qui montre qu'il renferme le groupe OH dans la position β . L'acide *chlorodiméthacrylique*, produit notamment par l'action de SO^4H^2 , cristallise dans l'eau chaude en lamelles fusibles à $85-86^\circ$, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Le sel de calcium $(\text{C}^5\text{H}^6\text{ClO}^2)^2\text{Ca} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ cristallise en prismes rhomboédriques volumineux; le sel de Sr $(4\text{H}^2\text{O})$ cristallise en petites aiguilles ou en tables; le sel de Ba, en cristaux confus extrêmement solubles. Le sel de Mg $(3.5\text{H}^2\text{O})$ est en aiguilles microscopiques, celui de Cd en tables confuses. Le sel d'argent, moins soluble, cristallise en aiguilles anhydres; le sel de Pb $(2\text{H}^2\text{O})$ est en petites aiguilles peu solubles.

Acide $\beta\beta$ -diméthylglycidique $(\text{CH}^3)^2\text{C} - \text{CH} \cdot \text{CO}^2\text{H}$
 — Il se pro-

duit par l'action de la potasse alcoolique sur l'acide chloroxyisovalérianique. Le sel de potassium $(1/2\text{H}^2\text{O})$ est précipité de sa solution alcoolique par l'éther en tables incolores. Le sel d'argent est un précipité cristallin.

Acide diméthacrylique et phénylhydrazine. — La réaction a lieu vers 115° et est complète à 175° . Le produit obtenu est la 1-phényl-3-diméthyl-5-pyrazolidone



qui cristallise dans l'éther de pétrole en aiguilles fusibles à $74,5-75^\circ$. Son chlorhydrate cristallise en petites aiguilles.

L'acide chlorhydrique est sans action sur cette pyrazolidone, mais la baryte bouillante la transforme en acide phénylazo-isovalérianique

$(\text{CH}^3)^2\text{C} - \text{Az}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$
 rianique $\text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ avec production intermédiaire probable

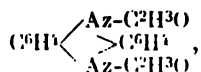
du composé *hydrazoïque* correspondant, qui s'oxyde ensuite. L'acide azoïque séparé de son sel de baryum par HCl cristallise lentement en longs prismes tabulaires jaunes, fusibles à $57,5-58^\circ$, très solubles dans les dissolvants organiques. Le sel d'argent $\text{C}^{11}\text{H}^{13}\text{Az}^2\text{O}^2\text{Ag}$ cristallise par refroidissement en aiguilles. A côté de cet acide, on a obtenu un composé qui se sépare de la solution barytique par

CO^2 à l'état d'une huile qui se concrète ensuite; ce composé représente un sel de l'acide azoïque avec la pyrazolidone.

La phényldiméthylpyrazolidone fournit par l'action de l'anhydride acétique le *dérivé acétylé-2* (dans le groupe AzH) qui cristallise dans l'acide acétique en prismes fusibles à $104,5-105^\circ$. Par l'action de AzO^2Na , la pyrazolidone forme le *dérivé nitrosé-2*, précipité jaune soluble de l'alcool, l'éther, le benzène. La *phényl-2-méthyl-3-diméthyl-5-pyrazolidone* résulte de l'action de l'iode de méthyle sur la pyrazolidone. C'est une huile épaisse donnant un chlorhydrate $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O} \cdot \text{HCl}$, qui cristallise en aiguilles groupées en rosettes.

ED. WILLM.

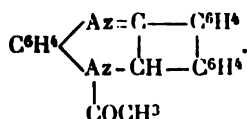
Sur les azines hydrogénées; O. HINSBERG et H. GARFUNKEL (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 292, p. 258 à 271). — Les auteurs confirment les indications de M. Claus relatives à la réduction de la phénazine par le sulfure ammonique. La dihydrophénazine produite fournit le *dérivé diacétylé*



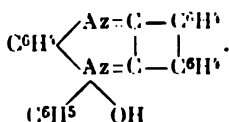
qui cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 180° . — En réduisant la phénazine en solution acide, par SnCl^2 ou par l'amalgame de sodium, on obtient un chlorhydrate vert, déjà observé par M. Claus, et qui représente le sel double $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Az}^2 \cdot \text{HCl} + \text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{Az}^2 \cdot \text{HCl}$, groupement analogue à celui de la quinhydrone. La quantité d'hydrogène fixée par la phénazine a été démontrée par la quantité d'argent que le produit sépare de l'azotate d'argent ammoniacal.

Naphtophénazine. — Le sulfure ammonique est sans action sur cette azine, jusqu'à la température de 160° ; mais le produit qui se forme alors n'est pas la dihydronaphtophénazine mais une matière très altérable, qui n'a pas été étudiée. Mais, en solution acide, les agents réducteurs (SnCl^2 , HI , etc.) donnent un *sel double* violet, peu soluble dans HCl , plus soluble dans l'acide acétique. Le chlorhydrate renferme sans doute $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{Az}^2 \cdot \text{HCl}$, $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{Az}^2 \cdot \text{HCl}$. La base libre s'oxyde à l'air en régénérant la naphtophénazine.

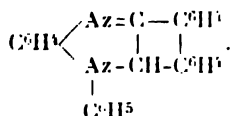
Phénanthrophenazine. — Son chlorhydrate $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{Az}^2 \cdot \text{HCl}$ cristallise dans HCl en aiguilles d'un rouge brique que l'eau pure décompose. Réduite en solution chlorhydrique par l'amalgame de sodium, elle donne un *chlorhydrate violet*, à peine soluble dans HCl étendu, que l'eau pure dissocie; la base mise ainsi en liberté s'oxyde à l'air. Ce chlorhydrate renferme $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{Az}^2 \cdot \text{HCl} + (\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{HCl})$.

Monacétyldihydrophénanthrophénazine

— On fait agir l'amalgame de sodium sur une solution froide de **phénanthrophénazine** dans une grande quantité d'anhydride acétique jusqu'à ce qu'il se forme une bouillie épaisse d'acétate de sodium, puis on verse le tout dans l'eau qui dissout l'acétate et précipite le dérivé acétylé en lamelles jaunâtres, fusibles à 252°.

Hydrate de phénylphénanthrophénazoxime

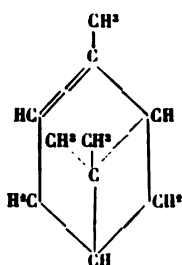
— On obtient l'acétate de cette base en ajoutant une solution acétique de phénanthraquinone à une solution acétique de o.-amido-diphénylamine et d'acétate de sodium, puis en chauffant légèrement. La base mise en liberté par AzH^3 se précipite en flocons jaunes, se décomposant déjà à 400°. L'iodhydrate est presque insoluble dans l'eau. Le *bromhydrate*, plus soluble, est en cristaux jaune brun $\text{C}^{26}\text{H}^{17}\text{Az}^3\text{Br}$.

Phényldihydrophénanthrophénazine

— Elle résulte de la réduction du chlorhydrate de la base ci-dessus par SnCl^2 ; il se produit un précipité bleu qu'on lave à l'eau et qu'on chauffe avec de la soude et avec de l'acide tartrique; puis on fait cristalliser dans l'éther le produit qui est un mélange de la base azonée et de la base réduite. Une cristallisation rapide dans le chloroforme permet d'isoler la base réduite, qui cristallise en lamelles fusibles à 230°.

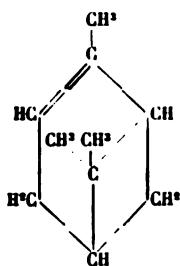
ED. WILLM.

Détermination de structure dans le groupe des terpènes (XIX); Adolf BAEYER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2775; 14.12.98). — *Sur le pinène.* — D'après la formule de Wagner, qui explique d'une manière satisfaisante tous les faits connus de l'histoire du pinène, cet hydrocarbure aurait la formule de constitution suivante :

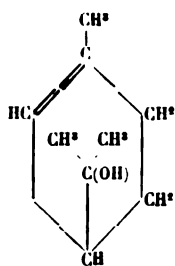


Ce schéma renferme, comme on le voit, une double liaison, un noyau hexagonal et un noyau tétraméthylénique. Dans les essais de dégradation qui ont permis de fixer sa formule de constitution et qui l'ont confirmé, il faut distinguer plusieurs cas, suivant qu'il s'agit de l'un ou l'autre des deux noyaux qui se rompt ou tous les deux. Baeyer donne au noyau tétraméthylénique diméthylé le nom de *picéane*.

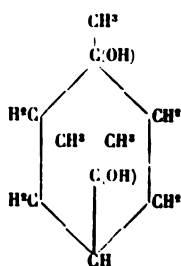
Passage du pinène au terpinéol et à la terpine. — Le dédoublement hydrolytique portant sur le noyau picéanique qui permet de comprendre le passage du pinène au terpinéol et à la terpine, se schématise de la manière suivante :



Pinène.



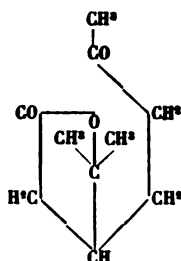
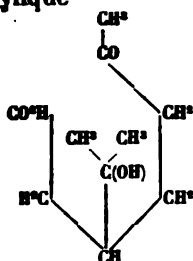
Terpinéol.



Terpine.

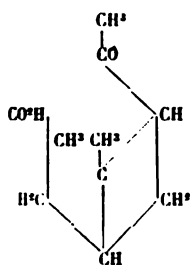
Oxydation du pinène et rupture du noyau. — Par oxydation du terpinéol, la liaison double se rompt, d'après Wallach; il se forme

stone qu'on peut considérer comme la cétone de l'acide homoterpénique

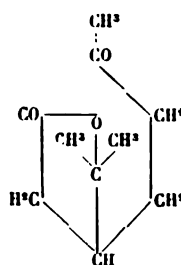


Méthylcétone
de l'acide homoterpénique.

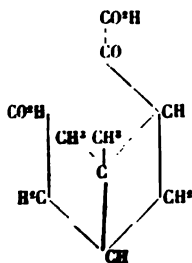
pinène est transformé en cette même cétone lorsqu'on rompt le noyau picéanique et qu'on oxyde ensuite ; le chemin inverse, oxydation (acide pinonique) et rupture du noyau conduit au même corps ; on en conclut que l'acide pinonique renferme, lui-même, le même noyau picéanique. Une confirmation de cette hypothèse résulte du dédoublement hydrolytique de l'acide pinoylformique. Cet acide diffère de l'acide pinonique par la substitution du groupe carboxyle CO_2H au groupe méthyle de la cétone ; son dédoublement est dans la même relation avec la cétone de l'acide homoterpénique. Ces faits s'éclairent par la considération des schémas suivants :



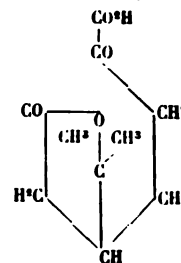
Acide pinonique.



Méthylcétone
de l'acide homoterpénique.

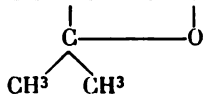


Acide pinoylformique.

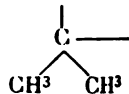
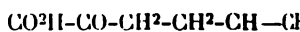


Acide homoterpénylformique.

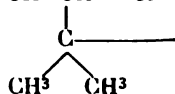
Constitution de la méthylcétone de l'acide homoterpénylique
 — Wallach d'une part, Mohler et Tiemann de l'autre, ont tenu, par dégradation de ce corps, l'acide terpénylique, l'acide térébique; en sorte qu'il y a une lacune entre la c et l'acide terpénylique. Cette lacune n'existe pas, au contraire dans la série ayant pour point de départ l'acide homoterpénylique :



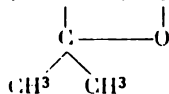
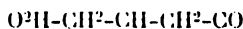
Méthylcétone de l'acide homoterpénylique.



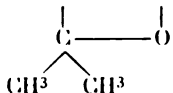
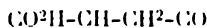
Acide homoterpénylformique.



Acide homoterpénylique.



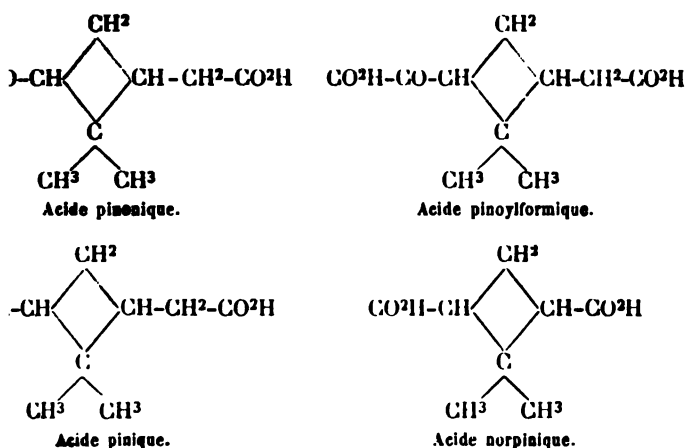
Acide terpénylique.



Acide térébique.

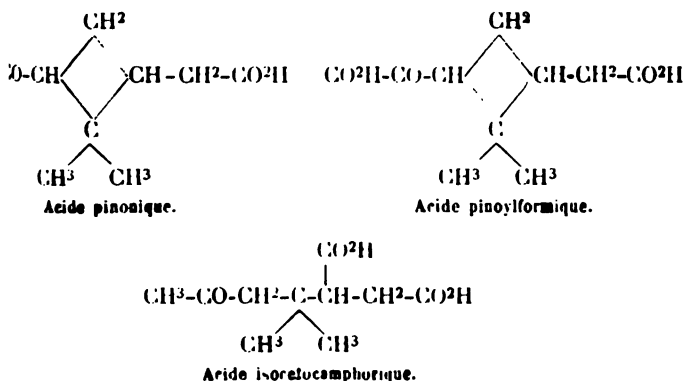
Formules des acides pinonique et pinoylformique. — Ces donnent, par une dégradation analogue à la précédente, l'acide pinique et l'acide norpinique. Dans ces deux acides, comme les deux premiers, subsiste le noyau tétraméthylénique appelé *céane*. Cela résulte de leur résistance à l'oxydation et de leur stabilité.

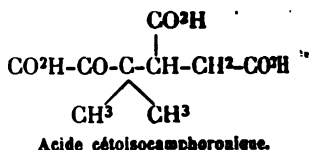
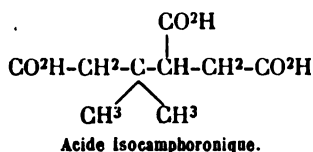
relations mutuelles de ces acides sont mis en évidence par la règle de constitution suivante :



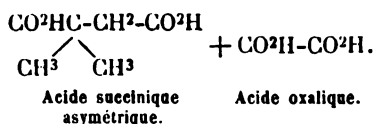
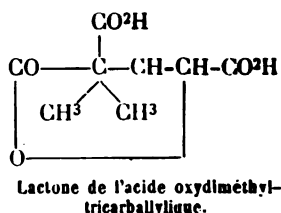
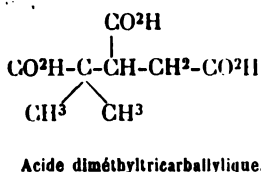
oxydation des acides pinonique et pinoylformique. — L'acide que oxydé par le mélange chromique (Tiemann et Semmler), l'acide isocétocamphorique ou oxyisocamphorique de Thiel (monobasique et tribasique) et l'acide isocamphoronique (tribasique). L'oxydation du premier de ces acides par le brome et la potasse, le second par perte d'un groupe méthyle.

L'acide pinoylformique, oxydé par l'hypochlorate de sodium dans des conditions plus douces et par conséquent plus avantageuses, si on peut éviter les migrations (Baeyer), fournit l'acide cétoisocamphorique (cétone de l'acide isocamphoronique).

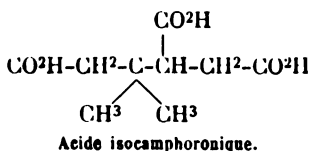
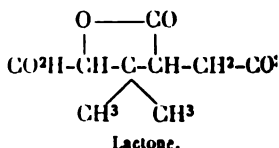
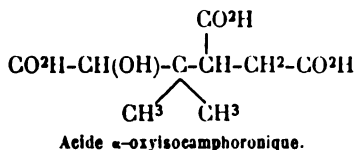




La formule de l'acide cétoisocamphoronique a été établie comme il suit : par traitement avec le peroxyde de plomb il perd le group carbonyle et donne l'acide *diméthylcarballylique*. Celui-ci traité par le brome donne la lactone d'un acide *oxydiméthyltricarballylique* qui, fondu avec la potasse, a donné de l'acide oxalique et l'acide *diméthylsuccinique asymétrique*.

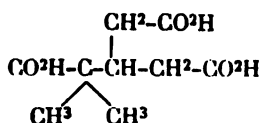


D'ailleurs, l'acide cétoisocamphoronique est bien l'acide cétonique correspondant à l'acide isocamphoronique, car il peut être transformé en ce dernier par réduction au moyen d'amalgame de sodium suivie d'une réduction à l'acide iodhydrique de la lactone obtenue.



Tiemann ayant obtenu de l'acide terpénylique en chauffant avec de l'acide sulfurique concentré l'acide isocamphoronique a constaté

la formule précédente était inexacte et préfère la sui-



Il semble à l'auteur qu'une telle réaction est trop brutale pour en l'espèce aucune valeur démonstrative.

Et ce qui précède, il résulte que : 1° par hydrolyse, le pinonique se rompt entre le carbone quaternaire et un voisin ; 2° par oxydation, il se rompt entre le carbone second et un atome voisin.

Il est parfaitement d'accord avec les formules admises ; l'on considère isolément la formule brute de l'acide nor-pinonique qu'on veuille déterminer sa constitution en se fondant sur des faits expérimentaux (bibasicité, résistance à l'oxydation et non d'un acide tribasique par cette oxydation), on voit qu'on est nécessairement sur la formule acceptée déjà.

2. EXPÉRIMENTALE. — *Acide pinonique*. — Tiemann et Rost ont, comme on sait, préparé un acide pinonique huileux, différent de l'acide α -pinonique cristallisé de Baeyer et, d'après Baeyer, l'acide isomère plus dextrogyre ; d'autre part, ils ont obtenu deux autres fondants, l'un à 125°, l'autre à 160° ; puis, ils ont constaté un point de fusion 150°, donné par Baeyer, ajoutant que le point de fusion de l'oxime de l'acide dextrogyre oscillait entre 125

et 130°. Sur rectifie ces données : 1° d'abord l'acide α -pinonique cristallise ainsi que son oxime ; 2° il y a deux autres oximes de pinonique, isomères de la première, l'une fondant à 128°, l'autre fondant à 190-191°, beaucoup moins solubles que la précédente. Ces deux isomères s'obtiennent en soumettant à l'action de l'amine chlorhydrate de la base, acétate de potassium et éthyle, la partie passant à 210-220° sous 50 millimètres de pression, des résidus huileux de la préparation de l'acide α -pinonique cristallisé. Ces deux oximes sont actives, l'une dextrogyre, l'autre lévogyre et de quantités à peu près égales, sans qu'on puisse les considérer comme des antipodes optiques.

3. *Pinone*. — Parmi les produits neutres de l'oxydation du pinol (O), on a obtenu un corps neutre de composition $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$, à 150-180° sous une pression de 15 millimètres, fondant à 150-160°. Ce corps se comporte à la manière d'une lactone sans que

les données titrimétriques puissent le justifier complètement; il ne réagit pas avec la phénylhydrazone, il est soluble dans l'eau chaude mais insoluble dans l'eau froide et la ligroïne; il est stable vis-à-vis le permanganate.

Essais de dégradation de l'acide norpinique. — On a essayé de le bromer, mais comme il a une structure symétrique, on ne peut introduire un seul atome de brome; en le soumettant pendant douze heures au bain-marie à l'action d'un excès de brome, on obtient un acide bromé que l'ébullition avec l'eau de baryte transforme en un acide soluble dans l'eau, exempt de brome. La question est donc abordable par ce côté; cependant, l'auteur a renoncé à suivre cette voie.

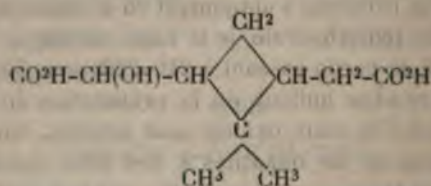
Dégradation de l'acide homoterpénylique. — L'acide pinoylformique se transforme, lorsqu'on le chauffe avec les acides, en un acide lactonique, qu'on peut désigner sous le nom d'*acide homoterpénylformique*.

1° Le peroxyde de plomb élimine un molécule d'anhydride carbonique en donnant un acide, l'*acide homoterpénylique*.

2° Cet acide est bien un homologue de l'acide terpénylique, car, par oxydation au moyen d'acide azotique, il fournit l'acide terpénylique et l'acide térébique.

3° L'acide homoterpénylformique, traité par l'acide azotique concentré, donne un mélange d'acide oxalique qu'on élimine sous forme de sel de calcium, d'acide terpénylique et d'acide térébique qu'on sépare au moyen de chloroforme et d'éther.

Réduction de l'acide pinoylformique. — L'acide est dissous dans le carbonate de sodium et traité par l'amalgame de sodium jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne fournisse plus la réaction des cétones. La liqueur acidifiée est extraite à l'éther: l'acide obtenu est purifié par cristallisation dans l'eau. Il a la composition d'un acide oxyhomopinique

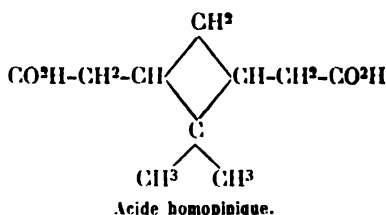
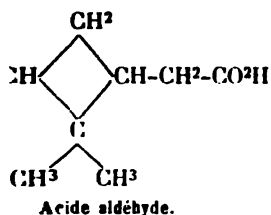


Le point de fusion de l'acide est 130-133°; il est très soluble dans l'eau et cristallise dans ce dissolvant en lamelles rhombiques groupées.

Il est aussi soluble dans l'éther, mais au contraire, insoluble

le chloroforme. Son sel d'argent, soluble à froid, cristallise ; on porte sa solution à l'ébullition ; l'acétate de cuivre donne un précipité vert bleuâtre qui se redissout à froid.

Le peroxyde de plomb élimine une molécule d'anhydride carbonique en donnant un acide aldéhydique. Par réduction, au moyen de l'iodhydrique, on a obtenu des résines, des hydrocarbures, petites quantités d'un acide cristallisé, celui qu'on désirait préparer, l'acide *homopinique*



le α -cétosocamphoronique $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{O}^7$. — On traite l'acide pinolique (par portions de 5 à 10 grammes) dissous dans 20 fois son poids de soude ($d = 1,23$) par une solution de perchlorate correspondant à cinq atomes d'oxygène actif, titrée exactement. Le mélange est porté rapidement à 25° ; la température s'élève à 35° ; on s'arrête quand elle ne dépasse pas ce point. Au bout de quelques heures, on débarrasse l'excès de chlore au moyen de bisulfite, on acidifie, on précipite avec du sulfate d'ammonium et on extrait à l'éther acétique.

L'acide ainsi obtenu et purifié fond à $186-187^\circ$ et donne, lorsqu'on le chauffe au delà, un anhydride sirupeux, régénérant l'acide par l'ébullition avec l'eau ; il est soluble dans l'eau chaude, très peu dans l'eau froide et cristallise en lamelles hexagonales ou octogonales ; il est un peu soluble dans l'éther acétique et insoluble dans l'éther et le chloroforme.

L'acide se comporte titrimétriquement comme un acide trivalent ; le sel d'argent cristallise dans l'eau chaude et a la composition $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{Ag}_3\text{O}^7$; l'acide réduit l'acétate de cuivre et la solution de Fehling, mais ne réagit pas sur la phénylhydrazine. Il s'agit bien d'un acide α -cétonique, puisque le peroxyde de plomb élimine une molécule d'anhydride carbonique en donnant le diméthyltricarballic.

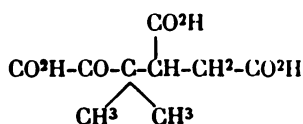
Le diméthyltricarballic $\text{C}^9\text{H}^{12}\text{O}^6$. — La solution de l'acide précédent est chauffée au bain-marie avec du peroxyde de plomb et de l'acide acétique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de carbonique ; on filtre, on élimine le plomb au moyen d'hydro-sulfurée, l'acide acétique par évaporation et on distille dans le

vide. Il passe un liquide sirupeux qui se concrète rapidement en cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'éther acétique.

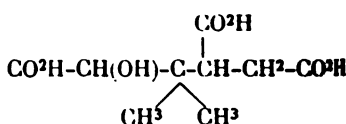
C'est l'anhydride de l'acide diméthyltricarballoylique $C^9H^{10}O^6$; ce corps cristallise en grands prismes brillants, fondant à 145-146°. L'eau bouillante régénère l'acide lui-même, fondant à 149-151°. Peut-être cet acide, lorsqu'il est pur, fond-il plus haut ?

Lactone de l'acide α -oxyisocamphoronique. — La réduction de l'acide cétoisocamphoronique au moyen de l'amalgame de sodium fournit une nouvelle preuve de l'existence du groupe cétonique dans la molécule de cet acide.

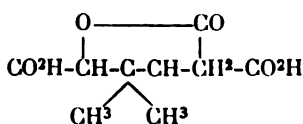
En effet, il se forme alors la lactone de l'oxyacide tout d'abord produit.



Acide cétoisocamphoronique.



Acide α -oxyisocamphoronique.



Lactone de l'acide α -oxyisocamphoronique.

La réduction s'opère comme d'habitude; après acidification, saturation du sulfate d'ammonium et extraction à l'éther, on a une substance cristallisée que l'on purifie par cristallisation dans l'eau. On a alors de grands prismes épais renfermant de l'eau de cristallisation. Ils suintent à 160°, puis redeviennent solides et fondent ensuite à 185-186°. Desséchés à 120°, ces cristaux sont anhydrides et fondent à 186°.

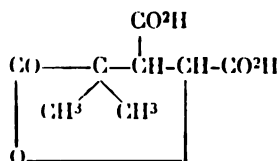
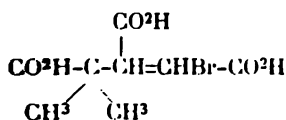
La composition est $C^9H^{12}O^6 + H^2O$; le titrage à chaud et à froid correspond bien à un acide lactonique bibasique. Cet acide lactonique est assez soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'éther et l'éther acétique, insoluble dans le chloroforme et le benzène. Le sel ammoniacal donne, à chaud comme à froid, un précipité amorphe de sel d'argent. L'acétate de cuivre donne à l'ébullition une poudre bleue qui se redissout par refroidissement.

Transformation de l'acide lactonique en acide isocamphoronique. — L'opération se fait en tubes scellés à 170°; elle dure quatre heures en employant 20 parties d'acide iodhydrique distillé. Après ouverture des tubes, on élimine, en chauffant au bain-marie,

excès d'acide iodhydrique et l'iode ; il reste une masse cristalline blanche qu'on purifie par cristallisation dans un mélange d'éther éthérique et de chloroforme. Les cristaux obtenus fondent à 165-17° et sont identiques à ceux obtenus par Tiemann dans l'oxydation de l'acide pinonique.

Dégradation de l'acide diméthyltricarballoylique. — Même méthode que celle employée pour l'acide pinique : bromuration de l'acide et substitution de l'oxhydrile au brome au moyen d'eau suillante.

La bromuration a été effectuée au moyen du tribromure de phosphore (7^{gr},1) et du brome (13^{gr},2) au bain-marie pendant 12 heures. Le brome en excès est éliminé par un courant de gaz carbonique et le liquide huileux projeté dans l'eau bouillante. On maintient quelques minutes à l'ébullition ; après refroidissement, on sature de sulfate d'ammonium et on extrait à l'éther acétique. On obtient ainsi une masse cristalline qu'on purifie en la transformant en sel de calcium. On obtient un sel de calcium en lamelles feutrées rhombiques (90 0/0 de l'acide employé) et, en outre, un autre sel cristallisé en aiguilles. Celui-ci a fourni un acide en trop petite quantité, qu'on n'a pas étudié davantage. Le premier, au contraire, traité par l'acide chlorhydrique et extrait à l'éther, fournit un acide magnifiquement cristallisé, répondant à la formule $C^8H^{10}O^6$ d'un acide lactonique



Cet acide est très soluble dans l'eau, un peu dans l'éther acétique, peu soluble dans l'éther et insoluble dans le chloroforme. Le point de fusion est mal défini : il varie entre 196 et 207°, suivant la vitesse de chauffe ; cela tient probablement à une anhydrisation. Le peroxyde de plomb ne réagit pas sur cet acide. Il résiste remarquablement aux agents d'oxydation, par exemple l'acide azotique ; au contraire, fondu avec la potasse, il fournit de l'acide oxalique et de l'acide diméthylsuccinique. On sépare ces deux corps au moyen des sels de calcium.

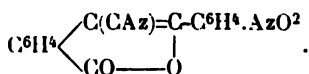
L'acide diméthylsuccinique fond à 139-141° et a pu être identifié avec l'acide asymétrique par sels de calcium et de plomb.

De ceci, il résulte que l'acide triméthylcarballoylique et, par suite,

les acides isocétocamphorique et isocamphoronique renferment deux groupes méthyle liés à un même atome de carbone.

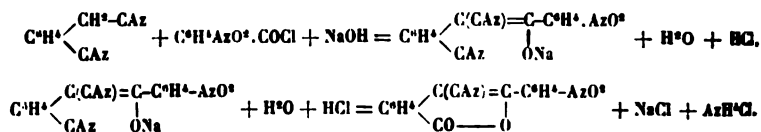
L. SIMON.

Sur quelques dérivés de l'isocoumarine, de l'isocarbostryle et de l'isoquinoléine ; C. A. HARPER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2543; 9.11.96). — *3-m.-nitrophényl-4-cyanisocoumarine*

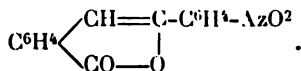


— On chauffe au bain-marie 15 grammes de cyanure d'orthocyanobenzyle (préparé par l'action du cyanure de potassium sur le chlorure de benzyle) et 26 grammes de chlorure de benzyle méthanitré. On ajoute peu à peu au mélange, en agitant fortement, 300 centimètres cubes de solution de soude caustique à 10 0/0 en ayant soin de refroidir si le mélange s'échauffe trop fortement. Au bout d'un certain temps on ajoute un excès d'acide chlorhydrique concentré, laisse refroidir, filtre le précipité résineux et le lave à l'ammoniaque étendue et à l'eau. Le produit est séché à 100° et cristallisé dans l'acide acétique. Aiguilles jaunes fusibles à 210-211°.

La réaction a lieu de la façon suivante :

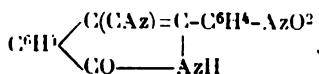


3-m.-Nitrophénylisocoumarine



— On chauffe à 180°, en tube scellé, un mélange de 1^{gr},7 de dérivé cyané avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique (2 p. et 1 p.). Au bout de deux heures on ouvre le tube, verse dans l'eau et on fait cristalliser dans l'acide acétique le produit qui se sépare. Aiguilles fusibles à 232°.

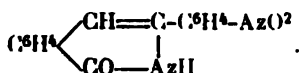
3-m.-Nitrophényl-4-cyanisocarbostryle



— On chauffe à 100°, en tube fermé, le dérivé cyané avec de

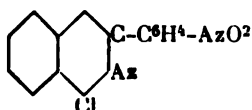
l'ammoniaque. On le fait cristalliser dans le nitrobenzène. Aiguilles jaunes fusibles au-dessus de 311°.

En saponifiant ce dérivé on obtient le *3-m.-Nitrophényliso-carbostyrile*

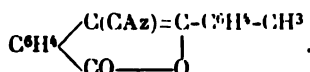


— Aiguilles fusibles à 298-300°.

Si l'on traite 3 grammes du produit ci-dessus par 15 centimètres cubes d'oxychlorure de phosphore, à la température du bain-marie, puis que l'on verse sur de la glace, il se sépare des cristaux, que l'on purifie par une cristallisation dans l'alcool; ils fondent à 220-223° et constituent la *3-m.-nitrophényl-1-chlorisoquinoléine*

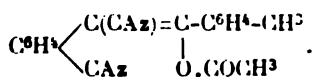


3-p.-Tolyl-4-cyanisocoumarine

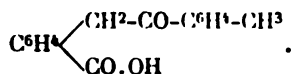


— Aiguilles fusibles à 193-195°.

On remplace dans la réaction décrite plus haut, le chlorure de benzoyle paranitré par le chlorure de *p*-toluyle $\text{CH}^3-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CO}.\text{Cl}$. Au moyen du dérivé acétylé, l'auteur a pu isoler un produit intermédiaire de la réaction répondant à la formule

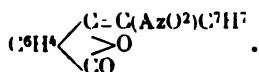


Si l'on traite la *3-p.-tolyl-4-cyanisocoumarine* par un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique à 140-160°, on obtient le corps suivant :

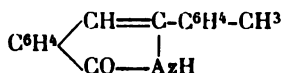


Acide *p*-méthyl-4-oxycoumaro-*p*-carbonique.

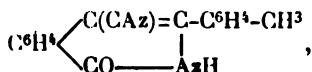
Cette substance a déjà été préparée par Ruhemann en partant de la nitro-paraxylylphthalide :



En traitant la 3-p.-tolylisocoumarine par l'ammoniaque, on obtient l'isocarbostyrile correspondant :



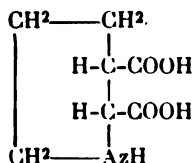
3-p.-Tolyl-4-cyanisocarbostyrile. — On obtient ce dérivé en traitant par AzH^3 la cyanisocoumarine. Il répond à la constitution suivante :



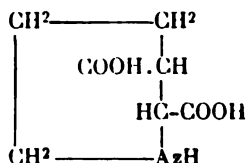
Cristallisé dans l'acide acétique, il se présente en cristaux fusibles à 290-292°.

G. F. JAUBERT.

Sur les acides hexahydroquinoléiques; E. BESTHORN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2662). — L'auteur applique la théorie *cis-trans* de Baeyer, qui explique les isoméries des acides hydrophtaliques, aux acides hexahydroquinoléiques



Acide *cis*-hexahydroquinoléique,
fusible à 227°
et soluble dans H^2O .



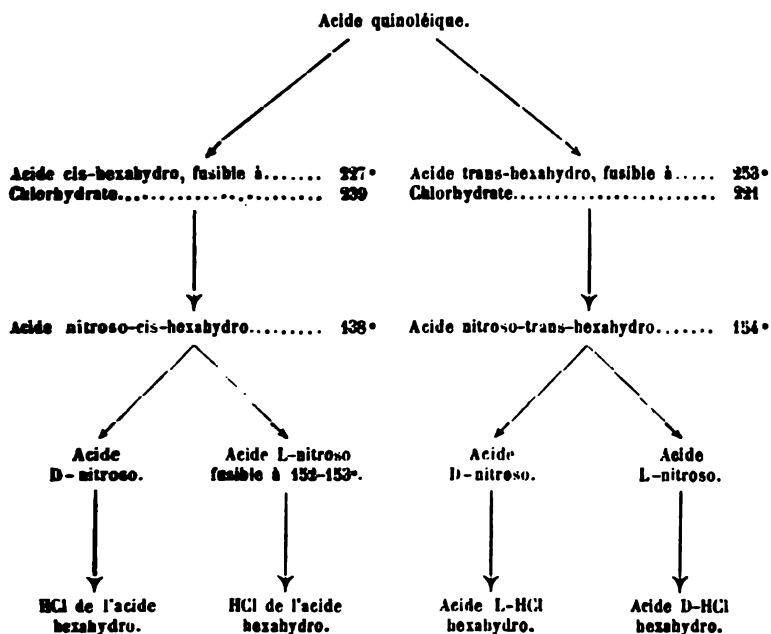
Acide *trans*-hexahydroquinoléique,
fusible à 253°
et peu soluble dans H^2O .

L'auteur, qui avait déjà démontré que la modification *trans* pouvait être dédoublée en deux isomères optiques au moyen des sels de cinchonine, est arrivé à dédoubler l'isomère *cis* en se servant des sels de strychnine.

La préparation de la combinaison nitrosée a été faite de la manière suivante : on dissout le chlorhydrate pur de l'acide *cis*-hexahydroquinoléique dans de l'acide chlorhydrique concentré et on le nitrose, puis on extrait par l'éther la combinaison nitrosée. Cette dernière cristallise par le refroidissement et l'évaporation; elle est fusible à 138-139°.

Le dédoublement en deux isomères optiques de cet acide nitrosé a été fait au moyen des sels de strychnine. Le sel peu soluble est la modification dextrogyre, tandis que le sel qui reste dans les eaux-mères est la combinaison lévogyre.

Le tableau suivant résume les travaux de l'auteur :



G. F. JAUBERT.

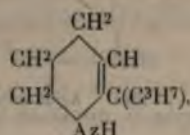
Recherches stéréochimiques dans la série pipéridique ;
C. HARRIES (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2730 ; 14.11.96). — En réduisant la vinyldiacétonamineoxime par le zinc et l'acide chlorhydrique à froid, on obtient une p-aminotriméthylpipéridine. En effectuant la réduction à chaud, au moyen du sodium et en présence d'alcool amylique, on obtient une base isomère. Ces deux bases se distinguent facilement par leurs chlorhydrates, dont l'un est liquide et l'autre cristallisé ; diazotées, elles fournissent deux alcanamines : l'une, fusible à 123°, déjà obtenu par Fischer, correspond à l'aminopipéridine obtenue à froid, et l'autre, fusible à 160-161°, correspond à la seconde aminopipéridine. On obtient un mélange de ces deux alcanamines dans la réduction de la vinyldiacétonamine au moyen de l'amalgame de sodium. L'auteur a reconnu que le corps, fusible à 123°, était un mélange de base fusible à 160-161° et d'une autre base fondant à 137° ; on les sépare par transformation en chlorhydrate ; l'un est solide et l'autre huileux.

Le mélange fusible à 123° et l'alcanamine fusible à 160-161° sont transformés, par l'amylate de sodium, en alcanamine fusible à 137° ;

la tropine, dans les mêmes conditions, est transformée en ψ -tropine. Les vinyldiacétonalcamines seraient, d'après l'auteur, des homologues inférieurs de la tropine et de la ψ -tropine.

E. BLAISE.

Sur les conicines stéréoisomériques; R. WOLLFENSTEIN
(*D. ch. G.*, t. 29, p. 1956). — L'auteur a montré précédemment la présence, dans la conicine naturelle, d'une γ -conicéine



Lellmann a réalisé la synthèse de ce composé, en faisant réagir la potasse alcoolique sur la conicine chlorée. On peut, en partant de cette γ -conicéine, repasser à la conicine par réduction avec le sodium en solution dans l'alcool éthylique. La réaction commence à froid et se termine au bain-marie. 4^{gr},5 de conicéine donnent 4^{gr},8 de chlorhydrate de conicine dont on peut isoler la base $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{Az}$, bouillant à 166°, sous 756 millimètres.

Ainsi obtenue, cette base est inactive sur la lumière polarisée. On sait que Ladenburg admet l'existence d'une quatrième conicine, indépendante des 3 bases inactive, droite ou gauche. Cette quatrième conicine, l'isoconicine, devrait son existence à la présence de l'atome d'azote qui détermine une nouvelle dissymétrie. Elle serait active et caractérisée par la faible solubilité de son sel double de platine dans l'alcool étheré, propriété permettant de la séparer des autres bases. Dimorphe, elle donnerait des cristaux rhomboédriques, fondant à 175° et des cristaux monocliniques, fondant à 160°.

L'auteur a montré antérieurement que les premiers cristaux, fondant à 175°, sont identiques avec ceux formés par le sel de platine de la conicine droite.

L'étude du chloroplatinate de la conicine inactive obtenue plus haut, établit qu'il est constitué par des cristaux fondant à 160°, présentant la même difficulté à se dissoudre dans l'alcool étheré, que le sel de platine de l'isoconicine. Enfin, la forme cristalline monoclinique de ce sel de conicine inactive s'ajoute aux propriétés précédentes pour permettre son identification avec la seconde forme cristalline indiquée par Ladenburg pour le chloroplatinate d'isoconicine.

L'isoconicine n'est donc pas une variété stéréochimique de la conicine, mais bien un simple mélange de conicines droite et inactive.

A. DESGREZ.

Sur une méthode de formation de la ψ -tropigénine ; R. WILLSTAETTER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2231; 21.9.96). — Par l'action ménagée du permanganate de potassium sur la tropine, Merling a obtenu une base secondaire contenant un groupement méthylénique de moins que la tropine et dans laquelle le méthyle rattaché à l'azote est remplacé par un atome d'hydrogène. Comme la base ainsi formée, la tropigénine, se transforme par oxydation en nortropinone et, par réduction de cette dernière, en ψ -tropigénine, isomère de la tropigénine; il devait exister entre ces deux bases alcooliques les mêmes rapports qu'entre la tropine et la ϕ -tropine de Liebermann. Pour appuyer cette façon de voir, l'auteur s'est proposé de transformer la ψ -tropine en ψ -tropigénine par la méthode de Merling.

L'opération se fait à froid et donne bien la ψ -tropigénine dont le carbonate fond à 140° et le chloraurate à 212°.

Le dérivé *n*-benzoylé fond à 166°.

A. DESGREZ.

Sur la transformation de la cinchonine en cinchonidine ; W. KÖNIGS et A. HUSMANN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2185; 21.9.96). — La cinchonine est chauffée avec de la potasse et de l'alcool amylique pendant quinze à seize heures. La base est ensuite extraite par l'acide chlorhydrique étendu, mise en liberté par la soude et dissoute dans l'alcool chaud. Par refroidissement, un quart environ de la cinchonine mise en réaction cristallise. L'alcool est évaporé, la base restante est transformée en chlorhydrate neutre qui est dissous dans l'eau et traité par le sel de Seignette. Le tartrate cristallisé qui se dépose est décomposé par la soude et donne un alcaloïde que l'on peut identifier avec la cinchonidine. Il fond, en effet, à 201° et dévie à gauche le plan de polarisation du même angle qu'une quantité équivalente de cinchonidine.

L'auteur reprendra ces recherches pour s'assurer qu'il ne se fait pas d'homocinchonidine qui fond 5° plus haut que la cinchonidine et pour appliquer cette réaction des alcalis à d'autres bases du quinquina.

A. DESGREZ.

Sur les produits de réduction des acides cinchoméronique et apophyllénique ; W. KÖNIGS et F. WOLFF (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2187; 21.9.96). — Les auteurs ont déjà montré que l'acide cin-

choméronique, traité par le sodium et l'alcool, donne un acide hexahydrogéné. Ils complètent les indications déjà données sur ce sujet. En traitant l'acide apophyllénique, identifié par Vongerichten et Roser avec la méthylbétaine de l'acide cinchoméronique, par l'étain et l'acide chlorhydrique, ils l'ont transformé en acide n-méthylhexahydrocinchoméronique.

Le chlorhydrate de l'acide hexahydrocinchoméronique ne contient pas d'eau de cristallisation et fond à 237° avec dégagement gazeux. Très soluble dans l'eau, il est peu soluble dans l'alcool froid. Il est inactif sur la lumière polarisée et donne un chloraure qui fond à 205° en se décomposant.

Le chlorhydrate de l'acide se décompose par le carbonate d'argent en donnant l'acide $C^{17}H^{11}AzO^4$, qui fond à 256° en se décomposant.

L'auteur a préparé le sel de calcium $C^{14}H^{20}Az^2O^8Ca + 5H_2O$ dont l'analyse établit la monobasicité de l'acide qui devient bibasique par transformation en nitrosamine. Il se comporte donc exactement sous ce rapport comme l'acide hexahydroquinoléique de Besthorn et l'acide cincholoïponique de Skraup.

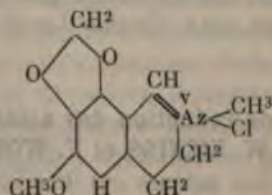
Besthorn a pu transformer l'acide hexahydroquinoléique fondant à 239° en un acide isomérique dont le chlorhydrate fond à 221° . Cette transformation essayée avec l'acide hexahydrocinchoméronique, et, comme dans le cas précédent, à l'aide de sodium et d'alcool amylique, n'a pas donné de résultat.

En faisant passer du gaz chlorhydrique dans les solutions de l'acide dans les alcools méthylique ou éthylique, on obtient les éthers correspondants.

L'acide apophyllénique $HO^2C.C^5H^3Az.CH^3O$, est la méthylbétaine de l'acide cinchoméronique.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il donne le chlorhydrate de l'acide n-méthylhexahydrocinchoméronique.

L'acide apophyllénique s'obtient facilement en traitant la cotarnine par le perchlorure de phosphore. Dans la molécule de la cotarnine



le perchlorure de phosphore réagit sur le groupement dioxymé-

thylénique et donne un groupement $\begin{array}{c} \diagup \text{C.O} \\ \parallel \text{C.O} \\ \diagdown \end{array} \text{CCl}_2$ que l'eau décom-

pose, avec dégagement d'acides carbonique et chlorhydrique, en

donnant un o-dioxydé $\begin{array}{c} \diagup \text{COH} \\ \parallel \text{COH} \\ \diagdown \end{array}$ qui peut être oxydé beaucoup

plus facilement que l'éther méthylénique. Le dérivé chloré se prépare à la manière ordinaire et s'oxyde ensuite par l'acide azotique concentré. L'acide apophyllénique fond à 242°. Le rendement correspond à 25-30 0/0 du poids de chlorhydrate de cotarnine employé.

Le chlorhydrate de l'acide n-méthylhexahydrocinchoninique cristallise de sa solution aqueuse concentrée; il fond à 206-207°, avec dégagement gazeux et répond à la formule $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{AzO}^4\text{Cl}$.

A. DESGREZ.

Sur la présence de la stachydrine dans les feuilles du citrus vulgaris; E. JAHNS (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2065; 21.9.96). — L'auteur a extrait de ces feuilles trois bases, dont l'une est identique avec la stachydrine découverte par von Planta et Schulze dans la racine du stachys tubérifera. Le rendement est de 0,1 0/0 du poids de feuilles sèches.

La stachydrine $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{AzO}^2 + \text{H}^2\text{O}$ se présente sous la forme de cristaux déliquescents, neutres aux réactifs, possédant une saveur douce et perdant à 100° leur eau de cristallisation. La solution aqueuse se colore en rouge par le perchlorure de fer. Très soluble dans l'alcool, cette base est peu soluble dans l'éther et le chloroforme.

Le chlorhydrate $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{AzO}^2 \cdot \text{HCl}$ cristallise très bien dans un mélange d'alcool et d'éther. Ses solutions dans l'eau ou l'alcool ont une réaction acide.

Le sel double d'or $\text{C}^7\text{H}^{13}\text{AzO}^2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}^3$ possède la propriété de devenir huileux, vers 90°, avant de se dissoudre. Lorsqu'on le chauffe avec de l'eau ou de l'acide chlorhydrique, comme la base et son chlorhydrate, ce sel se décompose avant d'entrer en fusion. Le chloroplatinate, très soluble dans l'eau, cristallise facilement dans l'alcool chaud à 80 0/0.

L'éther méthylé $\text{C}^7\text{H}^{12}(\text{CH}_3)\text{AzO}^2$ s'obtient lorsqu'on sature le gaz chlorhydrique sec une solution de stachydrine dans l'alcool méthylé. Cet éther, peu stable, possède des propriétés basiques

énergiques qui disparaissent par évaporation sur l'acide sulfurique en donnant de la stachydrine pure et neutre.

Si on chauffe cette base avec une solution concentrée de potasse, il se dégage de la diméthylamine. La stachydrine contient ainsi un groupement aminé et diméthylé et possède le caractère d'un acide monobasique. Sa formule peut donc s'écrire $C^4H^6[Az(CH^3)_2]COH$; elle explique son caractère de base et d'acide, sa réaction neutre, ainsi que la réaction du groupement aminé qu'elle donne avec le perchlorure de fer.

A. DESGREZ.

Sur la bébirine; M. SCHOLTZ (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2054; 21.9.96).

— Différents chimistes ont extrait du *nectandra rhodiei*, du *burua sempervirens* et du *cissampelos pareira* des composés qui ont été identifiés avec un même alcaloïde, la bébirine. Ces savants, qui n'ont pas réussi à faire cristalliser cette base ou à en obtenir des sels cristallisés, s'accordent à reconnaître sa grande altérabilité. Si on épuise les plantes précédentes par l'alcool éthylique, l'éther, l'acétone ou le chloroforme, on ne peut isoler l'alcaloïde qu'à l'état amorphe. L'alcool méthylique, au contraire, permet de l'obtenir à l'état cristallisé. Il répond à la formule $C^{18}H^{21}AzO^3$, assignée par Böderker et Flückiger à la bébirine, et fond, non plus à 180°, comme le composé amorphe, mais à 214°. Le chlorhydrate fond à 259-260°, mais ne se prête pas à la formation de sels doubles.

L'action de l'acide azoteux sur la base démontre qu'elle possède un azote tertiaire. A ce titre, elle donne un iodométhylate $C^{18}H^{21}AzO^3CH^3I$, qui fond à 268-270°.

Avec l'anhydride acétique, elle donne, à 40-50°, un dérivé mono-acétylé, fondant à 147-148°, et, de même, avec l'anhydride benzoïque, un dérivé monobenzoylé fondant à 139-140°. Il en résulte que l'un des trois atomes d'oxygène de l'alcaloïde appartient à un oxhydrile.

Les essais effectués en vue d'établir un groupement aldéhydique ou cétonique dans sa molécule restent sans succès. De même le dédoublement par les alcalis.

Le ferrocyanure de potassium, en liqueur alcaline, est le seul oxydant qui permette d'obtenir un composé défini. Celui-ci $C^{18}H^{19}AzO^4$ diffère de la bébirine par deux atomes d'hydrogène en moins et un atome d'oxygène en plus.

La bébirine dévie à gauche le plan de polarisation.

$$[\alpha]_D = -298^\circ.$$

A. DESGREZ.

Sur la cuskhygrine ; LIEBERMANN et G. CYBULSKI (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2050). — Les auteurs avaient annoncé que cette base ne donne pas d'acide hygrique, par oxydation à l'aide d'acide chromique et qu'elle diffère en cela de l'hygrine. Ils ont remarqué récemment que la cuskhygrine conduit également à l'acide hygrique si on oxyde 50 grammes de base pure dissoute dans 1 litre d'eau par un mélange de 230 grammes d'acide chromique avec 10 grammes d'acide sulfurique pur dissous dans 1,5 litre d'eau. Il faut chauffer le mélange pendant sept heures, avec réfrigérant reflux.

Ce résultat montre que la cuskhygrine est bien, comme l'hygrine, un dérivé d'une méthylpyrrolidine.

A. DESGREZ.

Sur la scopolamine ; E. SCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2009; 1.9.96). — O. Hesse ayant prétendu que le bromhydrate de scopolamine contient un mélange de deux bases isomériques, l'hyoscyne et l'atrosyne, l'auteur reprend les preuves déjà données par lui de la nature spéciale de la scopolamine : sa formule $C^{17}H^{21}AzO^4$, différente de celle attribuée par Ladenburg à l'hyoscyne, la forme cristalline de son bromhydrate, son pouvoir rotatoire, etc. Si le pouvoir rotatoire du bromhydrate fourni par le commerce peut être inférieur à celui indiqué par l'auteur, la différence tient au mode de préparation de la base. M. Hesse l'attribue, à tort, à la présence de l'atrosyne. Une même plante peut, en effet, fournir un alcaloïde de pouvoir rotatoire normal ou légèrement affaibli, selon que l'on emploie, pour l'isoler, du bicarbonate de sodium, de l'ammoniaque ou des bases fortes telles que la potasse ou la soude concentrées. Cette explication dispense d'attribuer, comme le fait Hesse, une faible différence de pouvoir rotatoire à la présence d'un alcaloïde étranger qu'il conviendrait d'isoler avant de le mettre en cause.

A. DESGREZ.

Sur la scopolamine et l'is-scopolamine ; O. HESSE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2439; 9.11.96). — L'auteur rappelle qu'il a montré que la scopolamine de E. Schmidt n'est autre que l'hyoscyne de Ladenburg. Le bromhydrate de scopolamine fourni par le commerce est constitué par un mélange, ce qui explique la différence de pouvoir rotatoire signalée par Schmidt. L'auteur a pu, en effet, isoler de ce bromhydrate une quantité notable de bromhydrate d'atrosyne à l'état pur. Lorsque la purification du sel de scopolamine, c'est-à-dire l'hyoscyne, est ainsi effectuée, on n'observe plus de modification de

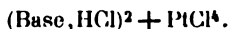
son pouvoir rotatoire par l'oxyde d'argent en excès; il ne se forme plus d'i.-scopolamine.

A. DESGREZ.

Sur l'érythrophléine ; E. HARNACK (*Arch. d. Pharm.*, t. 224, p. 561; 20.11.96). — La pharmacologie n'a encore rencontré qu'une seule substance agissant exactement comme la digitale; c'est une base azotée, l'érythrophléine. Elle provient de l'écorce de l'*érythrophleum guineense*, de la famille des légumineuses, genre des mimosées. C'est, en France, l'écorce de Mançone des Portugais.

L'érythrophléine a été découverte par Gallois et Hardy (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1876).

L'auteur a préparé quelques sels de cette base. Le chlorhydrate se présente sous la forme d'une poudre jaune, amorphe, que l'on ne peut faire cristalliser parce qu'il se décompose facilement. Le chlorure de platine le précipite de ses solutions en donnant le sel



L'analyse du chlorhydrate n'avait pas permis d'établir la formule de la base; celle du chloroplatinate conduit, pour ce sel, aux deux formules

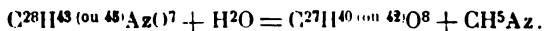


sans qu'il soit possible de s'arrêter à l'une d'elles.

Le sel de bismuth (l'érythrophléine)² + BiCl³ conduit au même résultat.

Dédoulement de la base. — Chauffée avec de l'acide chlorhydrique à 38 0/0, l'érythrophléine donne naissance à un acide monobasique, l'acide érythrophléique, pour lequel on ne peut décider entre les deux formules C²⁷H⁴⁰O⁷ et C²⁷H⁴²O⁷. Il se forme, en même temps, une base que l'auteur a identifiée avec la méthylamine.

Le dédoublement se fait donc selon l'équation :



L'acide perd de l'eau rapidement en donnant son anhydride, C²⁷H³⁸(ou 40)O⁷ et la base se détruit également, avec formation de chlorure de méthyle et de sel ammoniac.

L'érythrophléine est un poison violent : 3 milligrammes suffisent pour tuer un chat, en injection sous-cutanée. Comme cette base possède l'action physiologique de la digitale, elle peut être appelée à la remplacer en thérapeutique.

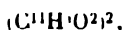
A. DESGREZ.

la **phénylcoumaline**; J. A. LEBEN (*D. ch. G.*, t. 29, 3). — La phénylcoumaline qui se trouve dans les produits isés de la vraie écorce de coto a été isolée en premier par ian et Silber.

produits cristallisés sont constitués par la cotoïne, la para- et la phénylcoumaline; Hesse ayant prétendu que ces pro- r'étaient pas les seuls constituants de l'écorce de coto, i, d'accord avec Ciamician et Silber, a entrepris à nouveau tude.

eur a préparé la matière première nécessaire à ses recher- 'après les données de Ciamician et Silber; il a obtenu un fusible à 68° (non pas à 61°, comme Hesse l'indique).

on de l'acide chlorhydrique fumant. — En prolongeant t vingt-quatre heures, à la température de 110°, l'action de chlorhydrique, on obtient un produit de polymérisation à 219° et qui possède la formule



l'auteur a pu s'en assurer par une détermination de poids laire dans l'acide benzoïque.

ction de la **phénylcoumaline**. — La transformation de la coumaline en acide phénylvalérianique réussit aussi bien amalgame de sodium qu'avec l'acide iodhydrique.

ajoute à de la phénylcoumaline finement pulvérisée et mise pension dans de l'eau, de l'amalgame de sodium à 2,5 0/0; t que tout est entré en solution, on acidifie par de l'acide que et on extrait par de l'éther. Par distillation de l'éther, ent un résidu que l'on transforme en sel d'argent et que se montre être du phénylvalérianate d'argent.

réduction au moyen de l'acide iodhydrique a lieu beaucoup acilement; on chauffe en tube scellé, pendant six heures, à pérature de 160°, 1 gramme de phénylcoumaline avec 20 cen- es cubes d'une solution à 40 0/0 d'acide iodhydrique dans acétique. Le produit de la réaction est tout d'abord neutra- rec du carbonate de potasse, puis le résidu est repris par de de pétrole. On obtient ainsi de petites paillettes fusibles 9°, qui sont de l'acide phénylvalérianique.

quelques produits d'addition de la **phénylcoumaline**. — cian et Silber ont déjà montré que la phénylcoumaline est pible de donner des produits d'addition; ainsi, la phénylcou- e-cotoïne n'est autre chose que de la dicotoïne. L'auteur a

continué ces recherches ; il semble que ces produits d'addition ne se font qu'avec les phénols.

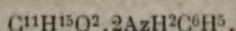
Phénylcoumaline-acide picrique. — On dissout les deux constituants dans de l'éther, et on laisse cristalliser ; le nouveau produit se dépose bientôt sous forme d'aiguilles jaunes, fusibles à 81-82°.

Cette combinaison n'existe qu'à l'état solide, mais pas en solution ; quand on veut en déterminer le poids moléculaire, on voit qu'il y a scission dans les deux composants.

Phénylcoumaline-acide salicylique. — Ce corps a été préparé de la même façon ; il se présente sous forme de cristaux incolores, fusibles à 93°.

Diméthylphénylcoumaline-hydroquinone. — Petites aiguilles blanches, fusibles à 113°.

Transformation de la phénylcoumaline en combinaisons de la série pyridique. — On dissout 15 grammes de phénylcoumaline dans le double de son poids d'aniline et on chauffe le tout à l'ébullition pendant vingt minutes ; on verse dans de l'acide acétique dilué et on fait cristalliser dans le benzène la résine qui se sépare. On obtient ainsi de petites aiguilles jaunâtres, contenant du benzène de cristallisation. En chauffant à 100°, ce benzène disparaît et le produit fond à 142°. On obtient le nouveau corps avec un rendement de 70 0/0 ; il répond à la formule suivante :



Il est presque insoluble dans l'eau chaude, facilement soluble dans le benzène et l'alcool ; les carbonates alcalins ne le décomposent pas.

Action de l'acide chlorhydrique : n.-phényl-a.-phényl-a.-pyridone. — Si l'on fait chauffer la combinaison avec l'aniline décrite ci-dessus avec un excès d'acide chlorhydrique, tout entre en solution, en même temps qu'il se forme une petite quantité de résine. Si l'on filtre le liquide obtenu et qu'on le dilue avec de l'eau, la diphénylpyridone se sépare par refroidissement sous forme d'aiguilles blanches, que l'on fait cristalliser de l'éther ; elles fondent à 144-146°. La diphénylpyridone est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool et dans le benzène, peu soluble dans l'éther et presque insoluble dans la ligroïne.

Action de l'acétate d'ammoniaque sur la phénylcoumaline : a.-phényl-a.-pyridone. — On chauffe au réfrigérant ascendant pendant une demi-heure un mélange de 5 grammes de phénylcoumaline, de 15 grammes d'acétate d'ammoniaque et de 10 grammes

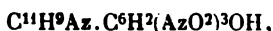
acide acétique. Après refroidissement, on dilue avec de l'eau et on centrifugue les flocons jaunes qui se déposent dans du benzène ; on obtient ainsi de petites aiguilles jaunes, fusibles à 197°.

La phénylpyridone est soluble dans les acides ; avec l'acide orthodihydrique, on obtient un chlorhydrate fusible à 104°.

La phénylpyridone donne, par distillation sèche avec la poudre de zinc, la phénylpyridine.

Ortho-phénylpyridine. — On distille 4 grammes de phénylpyridine avec la quantité nécessaire de poudre de zinc dans un courant d'hydrogène. L'huile lourde qui distille est dissoute dans l'acide orthodihydrique, puis on additionne de potasse et on distille dans un courant de vapeur d'eau.

La phénylpyridine a été caractérisée par sa combinaison picrique



ble à 175°, ainsi que son chloroplatinate

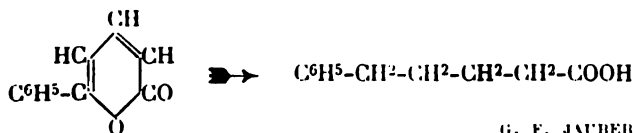


les aiguilles orangées, fusibles à 204°.

Le trichlorure de phosphore transforme la phénylpyridone en phényl-*α*-chlorpyridine.

Phényl-α-chlorpyridine. — On chauffe en tube scellé pendant 2 heures, à la température de 150°, 2 grammes de phénylpyridone et 20 centimètres cubes de trichlorure de phosphore ; le produit de la réaction est repris par l'eau, et la résine qui se dépose est dissoute de l'alcool. On obtient ainsi la phénylchlorpyridine sous forme de petits cristaux aciculaires fusibles à 34°.

Ciamician et Silber, sous la direction desquels ce travail a été poursuivi, ont trouvé que la constitution de la phénylcoumaline est établie de façon définitive ; ils représentent par l'équation suivante la transformation de la phénylcoumaline en phénylpyridine et en acide phénylvalérienique :



G. F. JAUBERT.

sur la phénylcoumaline ; O. HESSE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2322). D'après Ciamician et Silber, la phénylcoumaline pure fond à 3°. Leben, dans un travail plus récent, a donné, lui aussi, ce même point de fusion de 68°. L'auteur a préparé de la phénylcou-

maline absolument pure en décomposant la dicotoïne, qui est un composé en quantités moléculaires de phénylcoumaline et de cotoïne ; il trouve pour la phénylcoumaline, le point de fusion à 61-62°.

G. F. JAUBERT.

Sur la résine de gaïac ; O. DOEBNER et E. LUCKER (*Arch. d. Pharm.*, t. 234, p. 590 ; 20.11.96). — Pour établir la composition de cette résine, on la traite par l'alcool. Une partie se dissout et fournit un extrait qui renferme surtout les acides gaïarétique ou résino-gaïacique, gaïaconique et gaïacique. Le résidu du traitement par l'alcool contient surtout des sels minéraux : carbonates, chlorures, sulfates et silicates de potassium, de calcium et de fer.

La séparation des acides organiques enlevés par l'alcool est basée sur les propriétés suivantes : l'acide gaïarétique est précipité par la potasse alcoolique à l'état de sel de potassium, les sels des deux autres acides restant dissous. L'alcool est évaporé et les deux acides sont précipités par l'acide chlorhydrique en solution aqueuse. L'acide gaïaconique se dissout dans l'éther qui laisse, comme résidu, l'acide gaïacique.

Par distillation sèche, à feu nu, de la résine de gaïac, on obtient de l'aldéhyde tiglique, bouillant à 117°, un mélange de gaïacol (bouillant à 305°) et de créosol (bouillant à 220°), de la pyrogaïacine et une proportion notable d'une huile analogue à la créosote.

L'acide gaïarétique, dont l'odeur rappelle celle de la vanille, cristallise en petites feuilles fondant à 86°. Les analyses des auteurs lui assignent la formule $C^{20}H^{24}O^4$. Il donne un dérivé benzoyle ($C^{20}H^{23}O^4(C^7H^5O)$), c'est-à-dire qu'il renferme un oxhydryle. Il forme des sels neutres et des sels acides ; une valence métallique paraît saturer une fonction phénolique dans les sels neutres. Ceux-ci se transforment, en effet, en sels acides par simple ébullition avec l'alcool.

L'acide gaïarétique se décompose, par distillation sèche, en donnant non seulement du gaïacol et de la pyrogaïacine, comme Hlasiwetz l'a observé, mais encore de l'aldéhyde tiglique.

L'acide gaïaconique fond à 74-76° et répond à la formule $C^{20}H^{24}O^5$. Il se dissout dans les alcalis aqueux ou alcooliques d'où l'acide carbonique suffit à le précipiter. Insoluble, à froid, dans les carbonates alcalins, il s'y dissout, au contraire, à chaud. Il ne renferme donc pas de carboxyles libres, mais présente les caractères d'un phénol.

se des combinaisons benzoylée ou acétylée montre qu'il
deux fonctions phénoliques libres.

distillation sèche, il dégage de l'acide carbonique, du
et donne une huile ressemblant à la créosote. De celle-ci

facilement de l'aldéhyde tiglique
$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \quad \text{CH}^3 \\ | \quad | \\ \text{CH}=\text{C}-\text{CHO} \end{array}$$
, distil-

7°, du gaïacol et de la pyrogaïacine. Cette dernière subs-
sublime sans décomposition et fond à 181°. En solution
e, elle donne une coloration rouge avec le chlorure de
a composition correspond à la formule $\text{C}^{19}\text{H}^{22}\text{O}^3$.

par la potasse fondante, l'acide gaïaconique donne de
tolocatéchine avec de petites quantités d'acides gras vo-
même temps qu'un corps de nature phénolique qui est,
de l'homopyrocatechine.

gaïacique se présente sous la forme d'une poudre inodore
le, insoluble dans l'eau, l'éther, le sulfure de carbone et le
me, soluble dans l'alcool, l'acide et l'éther acétiques. Il
00° environ.

mule, $\text{C}^{20}\text{H}^{22}\text{O}^7$, contient trois groupements hydroxylés,
une un dérivé tribenzoylé.

distillation sèche, l'acide gaïacique donne de l'aldéhyde
du créosol, $\text{C}^{18}\text{H}^{10}\text{O}^2$, et des huiles épaisses bouillant
°.

ur propose un nouveau mode de séparation des trois
précédents basé sur l'insolubilité de l'acide gaïacique dans
ne chaud. Ce dissolvant enlève les deux autres acides ; par
sément et, surtout, par addition d'éther de pétrole, il
ne l'acide gaïaconique, l'acide gaïarétique restant en solu-

les composés précédents, on trouve encore, dans la
le gaïac, une faible proportion d'acide gaïacylique et
de gaïac. L'acide répond à la formule $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}^3$ et se dé-
e, par distillation, en aldéhyde tiglique et acide carbo-
le jaune de gaïac n'est pas azoté, contrairement à l'opi-
Hadelich. Il fond à 115° et répond à la formule
7.

ur a enfin isolé une petite quantité d'une huile d'odeur
re, très aromatique, soluble dans l'éther. Il en réserve

A. DESGREZ.

e bleu de gaïac; O. DOEBNER (*Arch. d. Pharm.*, t. 234,
20.11.96). — En étudiant les substances qui peuvent bleuir

la teinture de gaïac, Schoenbein a supposé qu'il se formait, par fixation d'oxygène, un ozonide, aux dépens d'un composé qui se trouve constamment dans la résine. Hadelich et Schaer ont établi que ce composé est l'acide gaïaconique.

Les substances qui bleussent une solution alcoolique d'acide gaïaconique peuvent se diviser en plusieurs catégories :

1° Les agents directs ou indirects d'oxydation, tels que le permanganate de potassium, l'acide nitreux, le peroxyde de plomb ou de manganèse, l'eau de chlore, de brome ou d'iode, le perchlorure de fer, l'acide chromique, etc. ;

2° L'oxygène ozonisé ou l'oxygène ordinaire, en présence de substances qui le transforment à l'état d'ozone. Ces substances sont :

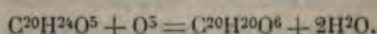
a) Les sels de cuivre, en présence d'acide cyanhydrique ou de combinaisons cyanées du cuivre.

b) Les ferments animaux ou végétaux dits « ferments d'oxydation » que Schoenbein a signalés sur la coupe fraîche de différents fruits ou semences (pommes de terre, poires, etc.), les ferments des gommes (Wiesner).

c) L'eau oxygénée qui bleuit l'acide gaïaconique en présence du sulfate de fer, de l'hémoglobine ou des ferments déjà indiqués.

d) Les substances qui se chargent d'oxygène par exposition à la lumière, telles que l'essence de térébenthine qui bleuit l'acide gaïaconique en présence de l'hémoglobine ou des ferments.

Pour préparer du bleu de gaïac pur, le meilleur des oxydants est le perchlorure de fer. Il permet de transformer l'acide gaïaconique en une substance $C^{20}H^{20}O^6$ formée d'après l'équation :



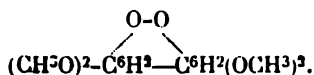
Le bleu de gaïac peut ensuite perdre sa couleur soit par une oxydation plus avancée, soit par réduction. Dans ce dernier cas, on peut le reproduire par une nouvelle oxydation ; dans le premier, on ne saurait le régénérer.

Si on le chauffe à 100°, il perd de l'oxygène en donnant un composé incolore différent de l'acide gaïaconique, mais que le perchlorure de fer peut retransformer en bleu de gaïac. L'alcool, l'acide acétique, les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique décolorent le bleu de gaïac. Les réducteurs, tel que l'acide sulfureux, agissent de même, surtout en présence du zinc. Les alcalis le dissolvent en donnant, avec dégagement d'oxygène, une solution jaune d'où l'acide acétique précipite une substance incolore, différente de l'acide gaïaconique.

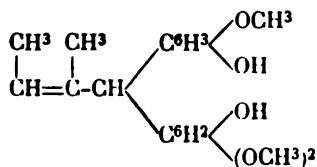
On voit que le bleu de gaïac se comporte comme l'eau oxygénée qui perd de l'oxygène sous les mêmes influences.

L'auteur s'est assuré que l'oxygène ainsi dégagé par le bleu de gaïac n'est pas ozonisé.

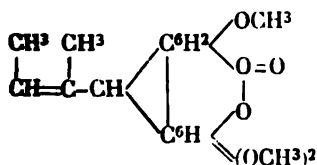
La cérulignone, produit d'oxydation de l'éther diméthylque du pyrogallol, possède, d'après Hofmann et Liebermann, la constitution suivante :



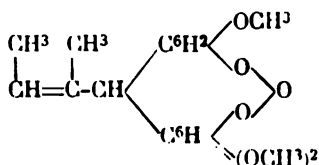
Si on adopte, pour l'acide gaïaconique, la formule établie précédemment par l'auteur :



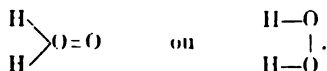
elle conduira, pour le bleu de gaïac, à l'une des deux formules :



ou



On voit que l'une ou l'autre explique suffisamment l'analogie de propriétés du bleu de gaïac et de l'eau oxygénée

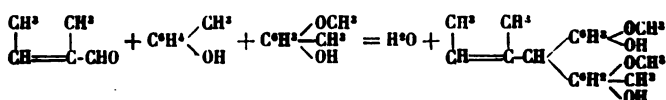


Puisqu'il est démontré que c'est l'acide gaïaconique qui fixe l'oxygène dans la formation du bleu de gaïac, il est plus simple, pour les réactions de l'acide cyanhydrique, de l'ozone ou du sang, d'employer une solution d'acide gaïaconique dans l'alcool (1 p. d'acide, 200 p. d'alcool et 200 p. d'eau). L'auteur précise enfin les circonstances les plus favorables à ces réactions.

A. DESGREZ.

Sur la synthèse des acides de la racine de gaïac; O. DOEBNER (*Arch. d. Pharm.*, t. 234, p. 610). — Comme les acides gaïarétique, gaïaconique et gaïacique donnent, par distillation sèche,

de l'aldéhyde tiglique, du gaïacol ou du créosol, on pouvait supposer que ces acides possèdent une constitution analogue. La formule de l'acide gaïarétique étant $C^{20}H^{24}O^4$, l'auteur a essayé de la réaliser synthétiquement en mettant en présence l'aldéhyde tiglique, le gaïacol et le créosol. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, la condensation pouvant se faire suivant l'équation :



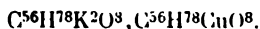
Le composé qui prend naissance possède bien la formule $C^{20}H^{24}O^4$. Il est toutefois différent de l'acide gaïarétique cristallisé, mais se dissout, comme lui, dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge sang.

Si on fait réagir ensemble l'aldéhyde tiglique, le gaïacol et l'éther diméthylque du pyrogallol, on obtient un composé qui possède la composition centésimale de l'acide gaïaconique, mais ne se colore pas en bleu, comme cet acide, sous l'influence des oxydants.

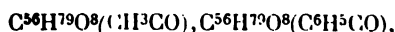
A. DESGREZ.

Sur la résine de Dammar; G. GLIMMANN (*Arch. d. Pharm.*, t. 234, p. 585; 20.11.96). — Cette résine est fournie par les diptérocarpées, les conifères et les burséracées. Elle est soluble dans le chloroforme, le benzène, le sulfure de carbone et l'acide sulfurique, partiellement soluble dans l'éther, l'alcool, le toluène, l'acétone, l'aniline, l'éther de pétrole et l'acide acétique. L'auteur l'a purifiée par épuisement avec l'alcool absolu et précipitation par l'eau. Elle fond alors à 100°.

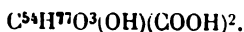
On peut extraire de la résine de Dammar un acide répondant à la formule $C^{56}H^{80}O^8$. C'est l'acide dammarolique, bibasique, dont l'auteur a préparé les sels suivants :



Acétylé ou benzoylé, il donne les deux dérivés



qui établissent la présence d'un oxyhydre dans la formule. Celle-ci devient alors :



Traité par l'acide nitrique concentré, cet acide ne se nitre pas.

mais s'oxyde. La potasse fondante est sans action sur lui. On ne peut réussir à en séparer des groupements méthoxy.

L'auteur a également isolé de la résine de Dammar deux autres substances auxquelles il donne les noms d' α -résène et de β -résène. La première, $C^{11}H^{17}O$, fond à 65° ; la seconde, $C^{31}H^{52}O$, fond à 200° .

Cette résine possède la composition centésimale suivante :

Acide dammarolique.....	23.00
Eau.....	2.50
Cendres.....	3.50
Impuretés.....	8.00
α -Résène, soluble dans l'alcool.....	40.00
β -Résène, insoluble dans l'alcool, soluble dans le chloroforme.....	22.50
Pertes (essence, etc.).....	0.05
	100.00

A. DESGREZ.

La chimie de la chlorophylle, réponse à M. Tschirch; L. MARCHLEWSKI (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 422). — Réponse à une réclamation de priorité.

L. HOUVEAULT.

Matières colorantes de quelques plantes anglaises (1^{re} part.); Arthur George PERKIN et John James HUMMEL (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1566; 12.96). — Les auteurs ont déterminé les matières colorantes contenues dans certaines plantes anglaises, autrefois employées pour teindre.

Leurs expériences ont porté jusqu'ici sur deux plantes : la giroflée des murailles (*cheiranthus cheiri*) et l'aubépine (*crataegus oxyacantha*).

Les fleurs de giroflée furent soumises à l'ébullition avec l'eau, et la décoction, filtrée après refroidissement, fut acidulée par l'acide sulfurique et portée à l'ébullition. Par refroidissement, il se dépose un précipité jaune olive qu'on fait digérer dans l'alcool bouillant. La liqueur alcoolique est concentrée et additionnée d'un grand volume d'éther; le mélange est lavé à l'eau, puis agité avec une solution alcaline faible, qui enlève la matière colorante.

La liqueur alcaline neutralisée est épuisée au moyen de l'éther qui enlève deux matières colorantes qu'on peut séparer par cristallisation dans l'alcool. La plus soluble possède toutes les propriétés de la quercétine, elle donne notamment un dérivé pentacé-

tylé, fusible à 189-191° et se dédouble, par les alcalis en fusion, en acide protocatéchique et phloroglucine. La moins soluble a été caractérisée comme étant un éther monométhylque de la quercétine; mais cet éther n'est pas la rhamnétine. Celle-ci donne, en effet, un dérivé acétylé fusible à 185-186°, tandis que le dérivé acétylé du nouvel éther fond à 195-196°. Les auteurs proposent de donner à ce nouveau corps, de formule $C^{16}H^{12}O^7$, le nom d'*is-rhamnétine*.

La place du groupe méthoxy dans ce composé n'a pas été déterminée faute de substance.

Les fleurs blanches d'aubépine (*crataegus oxyacantha*) furent traitées d'une manière différente. Le précipité obtenu comme plus haut fut dissous dans l'alcool, additionné d'une grande quantité d'eau froide et d'un excès d'acide sulfurique et le tout maintenu à l'ébullition jusqu'à ce que la liqueur surnageante devint claire. Celle-ci fut décantée et épuisée par l'éther; on évapore ce solvant et on reprend le résidu par le chloroforme bouillant qui enlève une substance qui fond à 177-178°, après recristallisation dans le benzène, et qui est sans doute de l'acide vératrique.

Le produit non dissous par le chloroforme bouillant est purifié par cristallisation dans l'alcool dilué et possède toutes les propriétés de la quercétine.

A. VALEUR.

Matière colorante du sumac de Sicile (*Rhus coriaria*); Arthur G. PERKIN et George Young ALLEN (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1299).

— Le sumac de Sicile est constitué par les feuilles séchées et pulvérisées du *Rhus coriaria*; il est employé pour le tannage des cuirs et pour la teinture. Les auteurs se sont proposés de déterminer la nature de sa matière colorante et ont soumis le sumac au traitement suivant :

On fait bouillir pendant six heures le sumac avec dix fois son poids d'eau. On passe à travers un morceau de calicot et on traite la liqueur par une quantité déterminée d'acétate de plomb (55 gr. pour 100 gr. de substance), le précipité qui se forme est uniquement constitué par un composé plombique de la matière tannique. Après filtration, on ajoute de nouvel acétate de plomb qui précipite cette fois la matière colorante à l'état de combinaison plombique. Celle-ci est recueillie, lavée à l'eau, mise en suspension dans l'eau bouillante et décomposée par l'acide sulfurique dilué; après séparation du sulfate de plomb, on épuise à l'éther, on évapore les liqueurs éthérées et le résidu dissous dans l'alcool est traité par l'eau bouillante. Il se dépose ainsi des cristaux jaunes de *myricé-*

tine $C^{15}H^{10}O^8$, substance déjà signalée par l'auteur dans le *myrica nagi*.

Traitée par l'acide sulfurique en présence d'acide acétique, elle donne un composé $C^{15}H^{10}(O)^8 \cdot SO^2H^2$ de couleur orange et facilement décomposable par l'eau.

Elle fournit un dérivé hexacétylé $C^{15}H^4O^8(C^2H^3O)^6$ fusible à 203-204° et faiblement soluble dans l'alcool.

L'action des alcalis en fusion la dédouble en phloroglucine et acide gallique.

Les auteurs, en épuisant à l'éther la solution d'où s'était déposée la myricétine et évaporant les liqueurs éthérées, ont également isolé de l'acide gallique.

Ils se sont, en outre, assurés que la myricétine n'existe pas à l'état de glucoside dans les feuilles sèches qui constituent le sumac.

A. VALEUR.

Matière colorante du quebracho colorado ; Arthur G. PERKIN et Oswald GUNNEL (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1303). — Le *quebracho colorado* est un arbre de la famille des térébinthacées qui croît dans la partie nord de la République argentine et dont le bois constitue la matière tannique appelée *quebracho*.

Les auteurs ont étudié cette substance et en ont isolé :

1° De la *fisétine* $C^{15}H^{10}O^6$, caractérisée par son dérivé benzoylé fusible à 180-181°, son dérivé tétracétylé fusible à 196-198° et son dédoublement sous l'influence des alcalis en fusion, en acide protocatéchique et résorcine ;

2° De l'acide *ellagique* ;

3° De l'acide *gallique*.

Voir pour le mode opératoire le mémoire original.

A. VALEUR.

Remarques sur un mémoire de M. Thudicham « sur la phrénosine, etc. » (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 53, p. 49) ; A. KOSSEL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 205). — L'auteur discute les critiques de ses travaux faites par M. Thudicham. L. BOUVEAULT.

Réaction de la bilirubine avec l'iode et le chloroforme ; J. THUDICHUM (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 53, p. 314). — Un demi-gramme de bilirubine est dissous dans un peu plus d'un litre de chloroforme et additionné d'une solution d'iode dans l'alcool absolu ; le tout prend une coloration d'un rouge foncé. On laisse pendant vingt-quatre heures en présence d'un excès d'iode. On agite ensuite

avec de l'eau qu'on filtre, on obtient une solution claire ne contenant pas d'iode libre, car elle ne colore pas l'empois d'amidon; mais elle contient de l'acide iodhydrique qu'une goutte d'acide nitrique met en évidence.

A l'abri de la lumière, il se fait un corps vert qui n'est pas de la bibivertine, comme on l'a avancé.

Le reste du mémoire est une critique d'un travail de M. A. Jolles (*Archiv. für die Physiologie*, 1894, t. 57, p. 1). L. BOUVEAULT.

Remarques sur le dosage de la caféine; W. A. PUCKNER (*Journ., of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 978). — M. Gomberg a publié récemment un mémoire dans lequel il critiquait les méthodes employées actuellement pour doser la caféine, et où il proposait de déterminer celle-ci, à l'état d'iodhydrate de periodure (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 331). M. Gomberg prétend qu'il est impossible d'extraire complètement la caféine d'une solution aqueuse, au moyen du chloroforme, surtout lorsqu'il y a des acides en présence.

M. Puckner a fait un certain nombre d'expériences pour contrôler les assertions de M. Gomberg; il a dissous une quantité connue de caféine dans de l'acide sulfurique à 10 0/0, et il a agité cette liqueur plusieurs fois de suite avec des volumes égaux de chloroforme. Après la troisième extraction, la solution aqueuse ne renferme plus que 10-15 0/0 de la caféine qu'elle contenait primitivement. Elle n'en renferme plus que des quantités négligeables après six épuisements consécutifs.

Si l'acide sulfurique est plus concentré (12 0/0), neuf extractions sont nécessaires pour enlever la totalité de la caféine.

M. Gomberg prétend qu'après dix épuisements au chloroforme, on n'a extrait que 35 0/0 de la caféine renfermée dans la solution.

P. FREUNDLER.

Remarques sur les propriétés des matières protéiques solubles dans l'alcool, provenant du blé et de quelques autres céréales; G. L. TELLER (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 59; 12.1.97). — L'auteur a remarqué que lorsqu'on extrait de la farine de blé ou d'orge avec des solutions salines à 1 0/0, à 10 0/0, et à 20 0/0, la quantité de matière azotée extraite est en raison inverse de la concentration de la solution.

L'extrait salin est précipité partiellement par l'alcool et renferme de la gliadine, de l'édestine et de la leucosine. P. FREUNDLER.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur une pompe de Sprengel automatique ; B. B. BOLTWOOD (*n. chem. Journ.*, t. 19, p. 76 ; 12.1.97). — L'appareil de M. Boltwood est représenté en détail dans le mémoire original. Il paraît être très simple et pratique. Le mercure qui a servi à faire le vide est monté dans le réservoir supérieur au moyen d'une trompe à u

P. FREUNDLER.

Sur un nouveau genre d'ébullioscope ; H. W. WILEY (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 1063 ; 26.9.96). — Les ébullioscopes tels actuellement présentent en pratique un certain nombre d'inconvénients ou de causes d'erreur. Ainsi, les températures des mélanges d'alcool provenant d'un vin, d'une bière ou d'alcool mélangé au, mais au même titre, sont notablement différentes par suite de la présence de substances dissoutes. Les vapeurs renfermant de l'alcool que la dissolution, il est très difficile d'arriver à un état d'équilibre stable. Dans les appareils usuels, le liquide condensé et froid retombe sur le thermomètre et provoque des variations sensibles de température. Enfin, on est sujet à des variations de pression qui influent sur le point d'ébullition.

L'appareil proposé par l'auteur obvierrait à tous ces défauts. Il se compose d'un récipient muni d'un bouchon percé de deux trous ; l'un de ces trous est traversé par un thermomètre, l'autre par un tube de verre qui est en communication avec le tube d'un réfrigérant ascendant dont la partie inférieure vient plonger dans le liquide. De cette façon, le liquide condensé ne retombe pas sur le thermomètre. Tout le système est entouré d'un cylindre de verre ; on ne fait les lectures que lorsque cette enceinte a atteint une température déterminée.

Avec cet appareil, qui est représenté dans le mémoire original, on peut faire trois déterminations par heure. P. FREUNDLER.

Appareil pour la distillation dans le vide ; A. HINZBERG (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 683 ; fasc. 7, 1896). — Cet appareil permet d'introduire dans le ballon à distillation les diverses portions du liquide que l'on rectifie, sans qu'on soit obligé de laisser entrer l'air et sans que la pression varie. Voir la figure dans le mémoire original.

A. CORVISOY.

Fourneau à pétrole pour l'analyse élémentaire; K. V. KHARITSCHKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 824; fasc. 8, 1896). — L'appareil est composé d'un certain nombre de brûleurs « Primus », réunis par un tube qui amène le pétrole et qui est muni d'un robinet servant à régler l'écoulement du combustible; chaque brûleur peut d'ailleurs être réglé en particulier. Le réservoir de pétrole se trouve à une certaine hauteur, de sorte que le liquide arrive sous une pression qu'on peut augmenter au moyen d'une pompe, s'il est nécessaire.

Ce fourneau fonctionne très bien; son seul inconvénient est de faire du bruit.

A. CORVISY.

Nouvel appareil de cours pour l'électrolyse de l'acide chlorhydrique; J. M. PICKEL (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1942; 21.5.96). — Lorsqu'on effectue l'électrolyse de l'acide chlorhydrique dans un appareil de Hofmann, on trouve toujours sensiblement moins de chlore que d'hydrogène en volumes; cet écart provient de la plus forte solubilité du chlore dans le liquide qu'on décompose. L'auteur a perfectionné l'appareil en le compliquant (voir les figures et les détails dans l'original), de manière à obtenir une sensible égalité entre les volumes des deux gaz. Nous nous bornerons à dire qu'il réduit beaucoup la quantité du liquide à électrolyser, de façon à obtenir des volumes de gaz relativement considérables; de plus, que ceux-ci ne sont pas mesurés directement sur le liquide, mais au moyen de volumes d'air déplacé qu'on mesure dans des burettes à gaz.

L. BOURGEOIS.

Sur quelques expériences de spectrostéréochimie; J. W. BRUHL (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2902; 8.12.96). — Les isomères chimiques proprement dits ne possèdent en général ni la même réfraction moléculaire, ni le même pouvoir dispersif. Ainsi, un composé qui renferme le groupement $O=C-C-C-C$ aura une réfraction plus forte qu'un isomère dont le noyau aura la constitution voisine $O-C-C-C=C$.

Il n'en est pas de même des isomères stéréochimiques. MM. Gladstone, Kuops et Eykman ont montré, en effet, que les acides fumarique et maléique, les acides mésaconique et citraconique et leurs éthers, ont des réfractions moléculaires respectivement égales deux à deux.

Les acides cinnamique et allocinnamique de M. Liebermann font exception à cette règle. Aussi M. Brühl a-t-il été amené à étudier et à déterminer les réfractions moléculaires et les disper-

sions d'une série d'isomères stéréochimiques ou prétendus tels, dans le but de vérifier la généralité de la loi qui vient d'être énoncée.

Les réfractions moléculaires ont été calculées au moyen de la formule de Biot et Arago

$$N = \frac{100N_1 - (100 - p)N_2}{p},$$

dans laquelle N_1 représente le pouvoir réfringent spécifique de la solution, N_2 celui du dissolvant, N celui de la substance dissoute, et p le pourcentage de cette dernière.

Les valeurs de N_1 et N_2 ont été déduites respectivement de l'équation

$$N = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2 \cdot d},$$

Le pouvoir dispersif, enfin, est donné par la formule

$$D = N_{\text{à } 486\text{ m}\mu} - N_{\text{à } 646\text{ m}\mu} = N_F - N_C.$$

Les déterminations ont été effectuées sur les composés suivants :

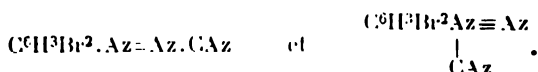
	N_D	$N_F - N_C$
Métochromop-endobutylène.....	0,2036	0,0071
.....	0,2063	0,0071
Bénziorure de toluène solution benzénique.....	0,2889	0,0181
.....	0,2878	0,0181
Orime de l'aldéhyde anisique solution, 80/20.....	0,2033	0,0206
à 70/30 dans l'alcool benzylique.....	0,2036	0,0216
Orime de l'aldéhyde anisique solution, 80/20.....	0,2001	0,0211
à 95/5 dans l'éther acétique.....	0,2027	0,0217
Orime du benzile solution dans l'alcool benzylique à 16,8/83,2.....	0,2063	0,0182
.....	0,2081	0,0191
Orime du benzile solution dans l'alcool benzylique à 13/87.....	0,2061	0,0187
.....	0,2075	0,0192

Tous les composés qui se trouvent renfermés dans ce tableau sont des isomères géométriques ; on voit que la règle de M. Brühl se vérifie d'une façon frappante.

Il n'en est pas de même pour les composés suivants dont l'isomérisie n'est peut-être pas d'origine stéréochimique :

	N_D	$N_D - N_A$
Acide cinnamique (solution alcoolique).....	0,3036	0,0379
Acide allocinnamique (solution alcoolique).....	0,3065	0,0304
Acide cinnamique (sol. dans l'alcool benzylique) ..	0,3044	0,0360
Acide allocinnamique (solution dans l'alcool benzylique).....	0,3033	0,0192
Cinnamate d'éthyle solution acétique.....	0,3082	0,0317
Allocinnamate d'éthyle solution acétique.....	0,3017	0,0182
Cyanure de m.-dibromodiazobenzène; Anti.....	0,2172	"
(solutions dans l'éther acétique)..... (Syn.....	0,2103	"
Cyanure anti (sol. dans le chloroforme à 5 0/0 ..	0,2177	"
Cyanure anti (sol. dans le chloroforme à 3 0/0 ..	0,2180	"
Cyanure anti (solution benzénique à 6 0/0).....	0,2030	"
Cyanure anti (solution benzénique à 3 0/0).....	0,2029	"
Cyanure syn (solution benzénique).....	0,1958	"

Les acides cinnamique et allocinnamique ne sont pas des isomères géométriques d'après l'opinion de plusieurs auteurs. Les cyanure de m.-dibromodiazobenzène possèdent, d'après M. Hantzsch, constitutions suivantes :



aussi les réfractions moléculaires et les pouvoirs dispersifs isomères sont-ils inégaux, et les différences qu'on constate : bien supérieures aux erreurs d'expériences.

On remarquera que la concentration n'a que fort peu d'influence sur la réfraction moléculaire lorsqu'on opère avec un même dissolvant. Par contre, la nature du dissolvant peut faire varier de constante d'une façon très sensible, mais on peut admettre que le dissolvant neutre agira également sur les deux isomères.

On peut encore déduire des chiffres qui précèdent la règle suivante :

De deux isomères chimiques, celui qui fond le plus haut et est le moins soluble possède la réfraction et la dispersion moléculaire les plus fortes.

Si l'on calcule les réfractions moléculaires de certains composés et si l'on compare les chiffres ainsi obtenus avec ceux que fournit l'expérience, on constate souvent des différences assez notables. Cela provient, d'après M. Brühl, de l'action réciproque des différents radicaux les uns sur les autres. Ainsi, le voisinage immédiat d'

l'indice éthylénique et d'un groupe phényle augmente sensiblement la réfraction moléculaire d'un composé.

Il résulte de là qu'on ne peut pas encore se servir d'une façon générale des propriétés optiques pour déterminer la constitution d'un corps.

P. FREUNDLER.

Sur le pouvoir réfringent des sels cristallisés ; William Jackson POPE (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1530 ; 12.12.96). — L'auteur a essayé de trouver une relation entre le pouvoir réfringent des cristaux et les autres propriétés physiques. La réfraction moléculaire est donnée par la formule

$$M = V(r - 1)$$

dans le cas d'un cristal ou d'un milieu isotrope, V représentant le volume moléculaire du composé, et r son indice de réfraction.

Dans le cas d'un cristal monoaxe, cette expression sera remplacée par la suivante :

$$M = V\left(\frac{2o + e}{3} - 1\right).$$

et dans celui d'un cristal biaxe par la relation

$$M = V\left(\frac{\alpha + \beta + \gamma}{3} - 1\right)$$

Pour établir cette dernière formule, M. Pope considère l'ellipsoïde inverse d'élasticité du cristal, dont les demi diamètres sont égaux aux indices principaux α , β et γ . Le volume de cet ellipsoïde est égal à

$$\frac{4\alpha\beta\gamma\pi}{3} = \frac{4\pi r^3}{3};$$

r étant le rayon d'une sphère hypothétique de même volume. On en déduit $r = \sqrt[3]{\alpha\beta\gamma}$ qu'on peut remplacer par la moyenne arithmétique.

$$r = \frac{1}{3}(\alpha + \beta + \gamma).$$

Cette expression pourra remplacer r dans la valeur de la réfraction moléculaire.

Pour un cristal monoaxe, on aura :

$$\alpha = \beta \quad \text{et} \quad r = \frac{1}{3}(2\alpha + \gamma) = \frac{1}{3}(2o + e),$$

o étant l'indice de réfraction ordinaire, et e l'indice extraordinaire.

Lorsqu'on détermine la valeur de M pour un même sel, sur cristal et sur les solutions, on trouve deux chiffres différents. La réfraction moléculaire du sel dissous est d'autant plus voisine de celle du sel solide que la liqueur est plus concentrée. C'est ce que montre l'exemple suivant :

Sulfate de rubidium.

CONCENTRATION.	M (en solution).	M (solide)
9.43.....	39.33	"
17.53.....	38.42	37.74
30.84.....	38.39	"
100.00 (calculé).....	38.24	"

De même, la réfraction moléculaire de l'eau est inférieure à celle de la glace.

Si l'on détermine les réfractions moléculaires d'une série d'isomorphes au moyen de la formule indiquée plus haut, on remarque que cette propriété physique est additive.

Ainsi, on trouve, pour les sulfates de potassium, de rubidium et de césium, les valeurs de M suivantes :

	M .	DIFFÉRENCE
K^2SO^4	32.35	5.39
Rb^2SO^4	37.74	9.54
Cs^2SO^4	47.81	

La série des sulfates doubles de magnésium, de zinc, de cuivre, etc., fournit les mêmes différences :

	M.	DIFFÉRENCE.
$90^{\circ} \cdot \text{MgSO}^{\circ} \cdot 6\text{H}^{\circ}\text{O}$	92.08	5.40 9.73
$1^{\circ}30^{\circ} \cdot \text{MgSO}^{\circ} \cdot 6\text{H}^{\circ}\text{O}$	97.48	
$7^{\circ}30^{\circ} \cdot \text{MgSO}^{\circ} \cdot 6\text{H}^{\circ}\text{O}$	7.21	
$90^{\circ} \cdot \text{ZnSO}^{\circ} \cdot 6\text{H}^{\circ}\text{O}$	95.65	5.42 9.62
$1^{\circ}30^{\circ} \cdot \text{ZnSO}^{\circ} \cdot 6\text{H}^{\circ}\text{O}$	101.07	
$7^{\circ}30^{\circ} \cdot \text{ZnSO}^{\circ} \cdot 6\text{H}^{\circ}\text{O}$	110.69	
$90^{\circ} \cdot \text{CoSO}^{\circ} \cdot 6\text{H}^{\circ}\text{O}$	96.38	5.40 9.92
$1^{\circ}30^{\circ} \cdot \text{CoSO}^{\circ} \cdot 6\text{H}^{\circ}\text{O}$	101.78	
$10^{\circ} \cdot \text{CoSO}^{\circ} \cdot 6\text{H}^{\circ}\text{O}$	111.70	

La réfraction moléculaire est donc la somme d'une série de constantes particulières à chacun des atomes renfermés dans la molécule. Ces constantes de réfraction ont été calculées pour un certain nombre de corps simples et de radicaux ; en voici quelques-unes :

Sodium	4.1
Lithium	4.45
Potassium	7.64
Ammonium	11.38
Plomb	30.02
Magnésium	8.81
Fer (ferreux)	13.38
Fer (ferrique)	23.03
CrO°	37.13
Cuivre	13.52
Aluminium	14.61
Chlore	10.99
Iode	29.04
AzO^3	13.47
SO°	17.08
ClO^3	17.86
$\text{PO}^{\circ}\text{H}^{12}$	21.6
H°O (de cristallisation)	5.7

P. FREUNDLER.

et la forme cristalline des corps qui sont doués de l'activité optique ; P. WALDEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 98 ; 30.12.96). — leur répond à M. Traube au sujet de la généralité de la loi de

Pasteur. Il cite un grand nombre de cas où cette loi ne se vérifie pas, et remarque qu'on peut classer les corps doués du pouvoir rotatoire moléculaire en quatre groupes distincts :

1° Corps actifs qui présentent nettement une hémiédrie cristalline révélée par la forme géométrique, par les figures de corrosion et par la pyroélectricité ;

2° Corps actifs dont l'hémiédrie ne se révèle que par les figures de corrosion et les propriétés électriques ;

3° Corps actifs dont l'hémiédrie cristalline est purement géométrique ;

4° Corps actifs qui ne présentent pas d'hémiédrie à l'état cristallisé.

Parmi les composés qui font exception à la loi de Pasteur, on peut citer la sulfonamide du camphre, le menthol, le camphre ordinaire, les camphres monobromés et dichlorés, et les combinaisons du camphre avec les aldéhydes aromatiques.

On remarquera que dans tous ces composés, le carbone asymétrique fait partie d'une chaîne fermée ; ils ne peuvent être comparés aux autres corps actifs à chaîne ouverte.

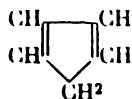
M. Walden conclut de là que l'hémiédrie cristalline et le pouvoir rotatoire moléculaire sont absolument indépendants l'un de l'autre. On sait, d'ailleurs, que les conditions extérieures de cristallisation ont une influence énorme sur l'apparition des formes hémiédriques. Il est possible que le mode de synthèse du corps actif joue aussi un rôle dans le processus d'agréation des molécules cristallines.

P. FREUNDLER.

Cryoscopie de substances ayant la même constitution que le solvant ; Felice GARELLI (*Rendicont dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 138).

— L'auteur a déjà montré que l'indène dissous dans le naphthalène donne des abaissements anormaux. Il poursuit son étude avec le cyclopentadiène de Kraemer et Spilker.

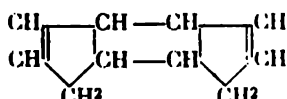
En solution benzénique le cyclopentadiène :



au lieu de donner le poids moléculaire 66 donne 78 et 84.

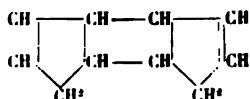
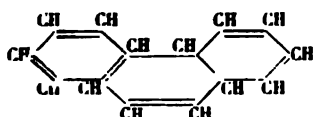
Dans le paraxylène on obtient des résultats normaux, soit 63,8 et 67,2.

Le cyclopentadiène se transforme par polymérisation en dicyclopentadiène :



dont le poids moléculaire = 132. Cryoscopé dans le naphthalène, le diphenyle et le phénanthrène, il a donné de résultats normaux.

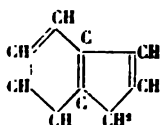
Il n'y a donc pas d'anomalies dans la série :



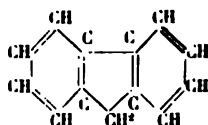
La série suivante par contre possède les mêmes anomalies que la série pyrrol, indol et carbazol, et cela provient de la présence de tous ces composés de l'anneau pentaméthylénique :



Cyclopentadiène.



Indène.



Fluorène.

Dans cette série l'anomalie va en croissant, du terme le plus simple au plus complexe. Un fait à noter encore, c'est que dans tous les composés de la série indénique, l'anomalie est un peu moins grande que dans les composés azotés correspondants : pyrrol, indol et carbazol.

G.-F. JAUBERT.

Sur les réfractions atomiques du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et des halogènes (suite); J. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 39; 21.12.96). — L'auteur a donné dans un mémoire précédent les réfractions atomiques d'un certain nombre d'éléments (*Ibid.*, t. 29, p. 2729). Ces chiffres ont été calculés sans tenir compte de l'influence des groupements les uns sur les autres, influence qui a pour résultat de modifier la réfraction moléculaire. Il faut donc faire quelques corrections aux réfractions atomiques qu'on déduit de cette dernière.

En particulier, on devra éliminer pour le calcul de $(\mu - 1)$ et de $\frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 1}$ les réfractions des premiers termes de chaque série, ainsi que celles des composés benzéniques.

On arrive, en tenant compte de ces rectifications aux valeurs suivantes pour les réfractions atomiques :

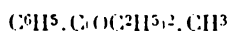
	Ligne C.	Ligne D.
Carbone.....	2.68	2.70
Hydrogène.....	0.98	0.99
Oxygène (OH).....	1.51	1.52
— (CO).....	1.96	1.97
— (C-O-C).....	1.57	1.58
Chlore.....	6.00	6.04
Brome.....	8.79	8.84
Iode.....	13.74	13.82
-C=C-.....	1.49	1.50
-C≡C-.....	1.82	1.83

P. FREUNDLER.

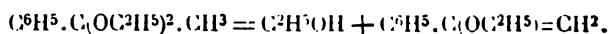
Sur une transposition particulière; L. CLAISEN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2931; 22.12.96). — L'auteur a montré dans un mémoire précédent que les éthers orthoformiques réagissent sur les acétones en donnant naissance aux acétals correspondants (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1005) :



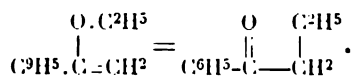
Ainsi, avec l'acétophénone, M. Claisen a obtenu l'éther



sous forme d'un liquide qui bout vers 107° sous 17 millimètres de pression, mais qui se décompose sous la pression normale en perdant une molécule d'alcool et en se transformant en *oxéthyliso-acétophénone*



Ce composé a été décrit antérieurement (*loc. cit.*) ; il bout sans décomposition à 209° ; mais lorsqu'on le chauffe à une température supérieure à son point d'ébullition sous une pression de 2 atmosphères, il se transforme en phényléthylcétone



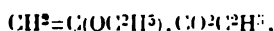
On a préparé de la même façon la phényléthylcétone et la phénylbutylcétone.

En traitant la benzophénone par les orthoformiates de méthyle et éthyle, on obtient respectivement les éthers $C^6H^5.C(OC^2H^5)_2.C^6H^5$, fusible à 107° , et $C^6H^5.C(OC^2H^5)_2.C^6H^5$ fusible à 52° .

Les ortho-éthers cétoniques réagissent quantitativement avec aniline bouillante en donnant les anilides correspondantes :

L'anilide de la diméthylcétone $(CH^3)_2.C=Az.C^6H^5$ est liquide et bout à 195° ; celle de l'acétophénone $\frac{C^6H^5}{CH^3} > C.Az.C^6H^5$ fond à 44° distille sans décomposition vers 310° .

L'éther pyruvique réagit sur l'orthoformiate d'éthyle en donnant naissance au diéthoxypropionate d'éthyle $CH^3.C(OC^2H^5)_2.CO^2C^2H^5$, il bout à 191° , et qui se transforme en α -éthoxyacrylate d'éthyle



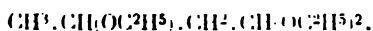
lorsqu'on le traite par l'anhydride phosphorique. Ce dernier éther bout à 180° .

L'acide α -éthoxyacrylique $CH^3=C(OC^2H^5).CO^2H$ cristallise en guillemettes soyeuses fusibles à 62° ; il se différencie nettement de l'acide fusible à 108° qui a été décrit par M. Otto (*D. ch. G.*, t. 23, 1108) et par M. Merz.

Les aldéhydes réagissent avec la plus grande facilité sur les orthoformiates. Avec l'acroléine, on obtient l'acétal



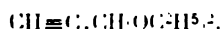
avec l'aldéhyde crotonique, la combinaison



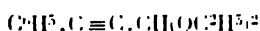
Le dibromure d'acroléine fournit l'acétal



on peut transformer facilement dans l'acétal de l'aldéhyde propargylique



On a obtenu de même l'acétal de l'aldéhyde monobromocinnamique, celui de l'aldéhyde phénylpropargylique



, enfin, l'aldéhyde elle-même.

P. FREUNDLER.

Nouveau mode de préparation de quelques anhydrides ; G. DDO et C. MANUELLI (*Rendiconti dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 266).
L'un des auteurs ayant traité le mononitrile camphorique en

solution alcaline par l'anhydride acétique, l'a transformé totalement en anhydride, d'où l'idée d'étendre cette réaction et de l'appliquer à la préparation d'autres anhydrides.

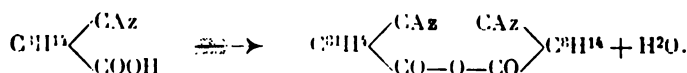
Il semble que l'anhydride acétique agit sur des solutions aqueuses et légèrement alcalines de certains acides suivant la distance relative qui existe entre deux groupes COOH ou un COH et des groupes comme OH ; AzH^2 ; $\equiv \text{Az}$.

Les acides bibasiques dans lesquels la distance entre les deux groupes COOH est 1 : 4 donnent un anhydride. Ainsi la solution du sel sodique de l'acide o.-phthalique traitée par l'anhydride acétique donne immédiatement un précipité d'anhydride phthalique. Il en est de même pour l'acide succinique, tandis que les acides oxalique, malonique, glutarique, isophthalique et téréphthalique ne montrent pas cette réaction.

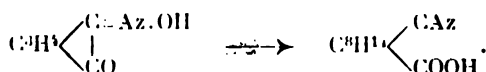
Quand les acides bibasiques sont substitués, la formation d'anhydride est entravée ou facilitée suivant la nature du substituant. L'acide méthylsuccinique donne très facilement un anhydride, tandis que l'acide nitrophthalique ($\text{COOH}.\text{COOH}.\text{AzO}^2$ 1 : 2 : 3) ne donne pas d'anhydride. La seule exception rencontrée par les auteurs est l'acide naphthalique $\text{C}^{10}\text{H}_6 \begin{smallmatrix} \text{COOH (1)} \\ \text{COOH (8)} \end{smallmatrix}$.

Cet acide quoique ne possédant pas la distance 1 : 4 entre les deux COOH donne un anhydride avec la plus grande facilité :

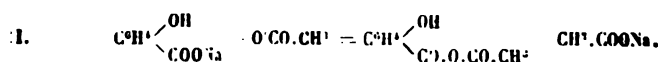
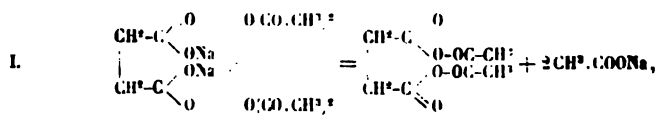
Le mononitrile camphorique donne par ce procédé l'anhydride camphorique :



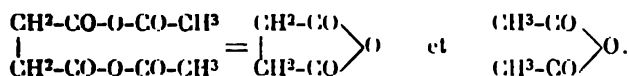
Cette réaction semblerait indiquer que les deux COOH de l'acide camphorique sont séparés par la distance 1 : 4, et que l'oxygène cétonique du camphre se trouve dans un anneau tétraméthylénique, ce qui explique bien la transformation :



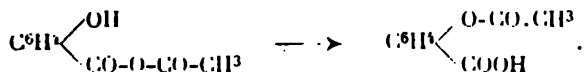
Les auteurs interprètent leurs réactions de la manière suivante :



Les anhydrides mixtes par contre sont instables et tendent à se dédoubler en deux anhydrides plus simples :



Dans certains cas ils se transforment en une forme tautomère stable, c'est-à-dire celle du dérivé acétylé :



Les auteurs donnent ensuite les résultats pratiques obtenus sur une série d'acides.

G.-F. JAUBERT.

Sur la dissolution et la diffusion de certains métaux et de certains alliages dans le mercure (suite); **W. J. HUMPHREYS** (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1679; 5. 1. 97). — L'auteur a étudié précédemment la diffusion du bismuth, du cuivre, du plomb, de l'argent de l'étain et du zinc (*Ibid.*, t. 69, p. 243).

Ses recherches ont porté cette fois sur l'aluminium, sur l'antimoine, sur le cadmium, sur le magnésium, sur le thallium et sur quelques alliages.

Le mode opératoire est, en général, resté le même (*voy. loc. cit.*), mais on a dû lui apporter certaines modifications dans quelques cas particuliers.

Le procédé consiste en principe à placer un morceau du métal à étudier, au-dessus d'un bain de mercure, de telle façon qu'il y ait contact entre les deux surfaces. On prélève de temps en temps des échantillons de mercure en se servant de tubes qui plongent à des profondeurs variables, et l'on analyse ces prises d'essai.

Dans le cas de l'aluminium, il est nécessaire de recouvrir le métal de vaseline sèche après son immersion dans le bain de mercure, sans cela la surface amalgamée s'oxyde rapidement et la diffusion ne s'effectue pas.

Il en est de même du magnésium, qu'il faut chauffer en outre à l'air pour qu'il puisse être attaqué par le mercure.

Les alliages se comportent de deux façons différentes : les uns diffusent très faiblement, ce sont les alliages vrais, bronze et laiton ; les autres, qui constituent plutôt des mélanges que des com-

binaisons chimiques, diffusent plus rapidement que les métaux dont ils sont composés.

Un alliage, renfermant 90 0/0 de cuivre et 10 0/0 d'étain, se comporte comme du cuivre pur.

Voici l'ordre dans lequel on peut classer ces différents métaux et alliages, d'après leur diffusibilité :

MÉTALX.	DURÉE de l'expérience.	PROFONDEUR.	POURCENTAGE.
Aluminium.....	6 jours	25mm	0.000 %
Antimoine	15 —	25	traces
Magnésium	10 —	25	0.238
Cadmium	10 —	»	3.510
Thallium.....	3 —	»	3.674
<i>Alliages.</i>			
Plomb et étain 48 0/0 Pb.....	5 —	»	0.850
Plomb et cadmium 50 0/0 Cd.....	3 —	»	0.530
Cadmium et zinc 56 0/0 Zn.....	3 —	»	1.357
Cuivre et étain 90 0/0 Cu.....	10 —	»	0.003
Cuivre et étain bronze.....	8 —	»	rien
Cuivre et zinc 47 0/0 Zn.....	10 —	»	rien

P. FREUNDLER.

Sur les réfractions atomiques de l'azote ; J. TRAUBE *D. ch. G.*, t. 30, p. 43; 21.12.96). — La réfraction atomique de l'azote paraît varier d'une façon notable avec la nature des groupements qui y sont rattachés.

Les amines, les hydrazines, les nitriles, les pyridines substituées fournissent un chiffre assez constant, voisin de 2,65 :

	$m \frac{d^2}{d^2} \frac{1}{2}$	γ_z
Propylamine.....	49.31	2.61
Ethylenediamine.....	18.12	2.60
Aniline.....	30.27	2.61
Hydroxylamine.....	7.19	2.50
Acetonitrile.....	11.05	2.61
α -Méthylpyridine.....	28.98	2.72
Phénylhydrazine.....	33.71	2.57

Pour la quinoléine et les anilines substituées, on trouve des va-

plus fortes, variant en 2,81 et 4,20. La pipéridine et ses homologues fournissent, au contraire, des chiffres trop faibles.

	γ_{α} .
Pipéridine	2,32
α -Isobutylpipéridine	1,92
Pyrrol.....	2,03

Il peut admettre que ces composés sont polymérisés.

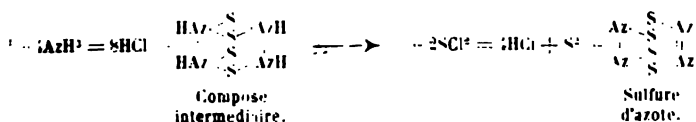
Les dérivés nitrés et nitrosés, les azoïques, les oximes, les isocyanates, et les bases ammoniées fournissent pour la réfraction molaire de l'azote des nombres essentiellement variables :

	$\frac{M}{d} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2}$.	γ_{α} .
Diméthylaniline.....	39,70	1,06
Méthylamine.....	12,41	3,67
Ethylamine.....	19,19	1,20
Propylamine.....	31,14	1,06
Acétate d'éthyle.....	28,47	1,22
Acétate de phényle.....	33,62	3,31
Oxime.....	15,09	3,79
Azidoxime.....	35,19	1,00
Hydrate d'hydrazine.....	"	3,22
— de diméthylamine.....	"	3,10

Il pourrait admettre que dans ces combinaisons l'azote est pentavalent. On remarquera en passant que les oximes se rapprochent beaucoup de dérivés nitrés et nitrosés, et non pas de l'hydrazine. M. Traube en conclut que les oximes renferment le groupement $Az=O$ et non $AzOH$, et que les théories de MM. Hantzsch et Werner auraient besoin de nouvelles vérifications expérimentales.

P. FREUNDLER.

Sur le sulfure d'azote; A. ANDREOCCHI (*Rendiconti dei Lincei*, 5; t. 2, p. 254). — Schenck a tenté d'expliquer par les schémas suivants la formation du sulfure d'azote par l'action de l'ammoniaque sur le bichlorure de soufre :



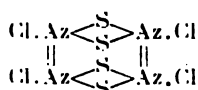
Pour le but de vérifier cette formule, l'auteur a étudié l'action

du chlore sur le sulfure d'azote. — On obtient deux produits d'addition, l'un jaune, l'autre rouge, auxquels on a attribué (Demary) les formules : $AzSCl$ et $(AzS)_3Cl^2$.

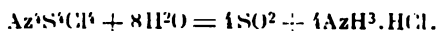
Sulfure d'azote. — Ce corps a été préparé par le procédé ordinaire. Sa grandeur moléculaire prise par l'ébullioscope dans le benzène et le tétrachlorure de carbone conduit à la formule Az_2S_4 , proposée par Schenck.

Chlorosulfure d'azote (jaune). — A été préparé en traitant par le chlore sec et dans une atmosphère de chlore, le sulfure d'azote dissous dans du tétrachlorure de carbone.

Les prismes jaunes que l'on obtient répondent à la formule $AzSCl$. Le poids moléculaire de ce corps, pris par la méthode ébullioscopique, dans du benzène sec, conduit à la formule $Az_2S_4.Cl^2$. Il semblerait donc que cette substance possède une structure cyclique :



L'eau la décompose suivant l'équation :



Détermination de la constante ébullioscopique de CCl_4 . — L'auteur a déterminé cette constante, qui est égale à $52^{\circ},6$, au moyen de la formule de vant'Hoff. Le poids moléculaire du naphthalène et de l'acénaphthène, pris dans ce liquide est normal, de même pour le sulfure d'azote et le phénol, tandis que pour l'acide benzoïque et l'uréthane il ne l'est plus.

G.-F. JAUBERT.

Sur la présence de l'azote ammoniacal dans les roches du terrain primitif; H. ERDMANN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1710; 20.6.96).

— L'auteur a fait beaucoup de recherches spectroscopiques sur les minéraux de la Scandinavie et de la Finlande, en vue d'y reconnaître la présence de l'argon ou de l'hélium. Si l'on chauffe dans le vide ces minéraux pulvérisés, au contact de dichromate de potassium, et qu'on recueille les gaz dans un tube de Plücker, on observe la présence de quantités variables d'hélium et, de plus, les raies de l'azote se manifestent très nettement. Ce dernier gaz ne provient pas de l'atmosphère, car toutes précautions avaient été prises pour éviter des rentrées d'air. Les études ont surtout porté sur deux minéraux provenant de filons de pegmatite situés dans la région du lac Ladoga. L'un de ces minéraux est très voisin de la

polycrase; il a, du reste, été l'objet des recherches de M. Ramsay. Le second est très voisin de l'euxénite, il renferme de notables proportions (4,5 0/0) de thorine et aussi probablement une trace de germanium à l'état de GeO_2 . Ce dernier minéral présente distinctement à la fois les raies de l'hélium et celles de l'azote. Quant au premier, il est exempt d'hélium, mais il fournit un spectre de l'azote si brillant qu'il doit vraisemblablement renfermer une quantité dosable de ce dernier élément.

Cet azote est de l'azote ammoniacal; il suffit de chauffer, en effet, avec de la lessive de soude, un peu du minéral pulvérisé pour observer un dégagement d'ammoniaque sensible à l'odorat et aux réactifs. On opérera par la même méthode, sur quelques grammes de matière, le dosage de l'ammoniaque; celle-ci étant recueillie par distillation et précipitée à l'état de chloroplatinate, on trouve que la polycrase du lac Ladoga renferme 0,028 0/0 d'azote. Cet azote ammoniacal ne provient pas, comme on pourrait à la rigueur le croire, de l'absorption graduelle de l'ammoniaque existant dans l'atmosphère du laboratoire par les acides niobique, titanique, etc., existant en très grande quantité dans le minéral. Au contraire, le minéral, exposé pendant quelques mois à l'air humide dans le laboratoire, ne titre plus que 0,003-0,004 0/0 d'azote.

Quant à l'euxénite de la même localité, elle est moins riche en ammoniaque (0,005 0/0 d'azote). On a fait aussi le dosage de l'ammoniaque sur divers minéraux à terres rares de l'Europe septentrionale; on en a trouvé presque toujours (jusqu'à 0,014 et 0,018 0 0 d'azote dans une orthite et une yttrotitanite d'Arendal).

Il est possible que l'azote ammoniacal existe dans ces divers minéraux à l'état d'azoture métallique (dérivé de l'ammoniaque), notamment d'azoture de thorium. Peut-être l'hélium se trouve-t-il sous forme de combinaison analogue.

Ce n'est pas la première fois qu'on signale dans les minéraux la présence de l'ammoniaque: MM. Friedel et Pisani (*Bull. Soc. min.*, t. 17, p. 142), puis M. Lûdecke en avaient trouvé de notables quantités dans certaines apophyllites. On rencontre aussi, dans la carnallite naturelle de Neu-Stassfurt, de l'azote ammoniacal (jusqu'à 0,018 0/0), et, en outre, de l'azote libre mélangé à l'hydrogène occlus. La carnallite artificielle de l'industrie est plus riche en ammoniaque que celle de la nature.

Il est évident que, dans la carnallite, l'ammonium remplace, comme du reste le rubidium, une petite portion du potassium. Quant à l'origine de cet azote ammoniacal, on comprend parfaitement qu'il provient de la décomposition des êtres vivants qui peu-

plaient la mer dont la dessiccation a engendré les dépôts salins de Stassfurt. Il faut assigner une autre origine à l'azote ammoniacal des roches cristallines primitives, consolidées à une époque où la vie n'existait pas encore à la surface du globe; on a vu que cet *azote primitif* est sans doute à l'état d'azotures métalliques. Il y eût dû servir d'unique aliment azoté aux premiers végétaux apparus sur le globe, alors que le règne animal, non encore créé, ne pouvait contribuer par sa décomposition à l'entretien des flores les plus anciennes. Toujours est-il que, de nos jours encore, cet azote est assimilable directement par les plantes et contribue à la fertilité du sol dans ces régions de terrain primitif. L. BOURGEOIS.

Préparation économique du sulfate d'hydroxylamine; E. DIVERS et T. HAGA (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1665; 12.96). — La méthode suivante fournit un rendement très avantageux et économique pour la préparation du sulfate d'hydroxylamine, sel formant de gros cristaux non déliquescents, solubles dans leur poids d'eau à 20°. On part de l'azotite de sodium du commerce, lequel renferme 95 0/0 de AzO^2Na et pas plus de 10/0 d'impuretés nuisibles. On fait une solution concentrée renfermant exactement 2 molécules d'azotite de sodium et une molécule de carbonate de sodium et l'on y fait passer un courant de gaz anhydride sulfureux jusqu'au commencement de réaction acide, en même temps qu'on a soin d'agiter et de maintenir la température à 2 ou 3 degrés au-dessous de 0°; l'azotite se convertit alors quantitativement en oximidodisulfonate. On chauffe ensuite doucement la liqueur avec quelques gouttes d'acide sulfurique; le sel s'hydrolyse rapidement en donnant de l'oxyamidodisulfonate et du bisulfate de sodium. On porte ensuite la liqueur à 90-95° et l'on maintient cette température pendant deux jours; il s'est fait alors, par voie d'hydrolyse, du sulfate d'hydroxylamine ainsi que du sulfate monosodique, avec des traces seulement de sulfate d'ammonium. On peut encore opérer à 80-85°, alors cinq jours sont nécessaires pour la transformation complète; il ne faut pas atteindre 100°, l'hydroxylamine se détruisant dans ce cas en quantité notable. Lorsqu'on s'est assuré sur une petite portion qu'il ne reste plus de composés sulfonés (ajouter du chlorure de baryum, filtrer, faire bouillir avec un peu de chlorate de potassium), on neutralise avec du carbonate de sodium en se servant comme indicateur du méthylorange et l'on concentre au bain-marie jusqu'à ce que la liqueur pèse 11 fois environ autant que l'azotite d'où l'on est parti. On laisse alors refroidir à 0° ou au-dessous, presque tout le sulfate de sodium se dépose. La liqueur-mère étant

concentrée de nouveau fournit, par refroidissement à la température ordinaire, des cristaux de sulfate d'hydroxylamine en abondance. Les eaux-mères, traitées de même par refroidissement à 0°, donnent encore du sulfate de sodium, puis, par concentration, du sulfate d'hydroxylamine. Le rendement atteint presque 100 0/0 de l'azotite de sodium (théorie, 118,84).

L'azotite de potassium ne convient pas pour cette préparation; il est très difficile d'obtenir avec lui du sulfate d'hydroxylamine exempt de sulfate de potassium.

L. BOURGEOIS.

Sur la volatilité du chlorure ferrique; Henry P. TALBOT (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 52). — L'auteur a fait quelques expériences dans le but de déterminer si le chlorure ferrique se volatilise lorsqu'on évapore ou qu'on fait bouillir sa solution ou qu'on le dessèche à des températures variant entre 110 et 120°.

Cette question est de haute importance dans l'analyse des silicates ferreux dans laquelle on est obligé d'évaporer plusieurs fois à siccité la liqueur qui renferme les chlorures métalliques et la silice, afin de rendre celle-ci complètement insoluble.

M. Talbot a effectué une série d'expériences dans différentes conditions et il arrive au résultat suivant :

Le chlorure ferrique n'est pas entraîné par les vapeurs d'eau pendant l'évaporation ou l'ébullition de ses solutions aqueuses ou chlorhydriques, qu'il y ait ou non des sels ammoniacaux en présence.

Le résidu peut être séché à 130° sans qu'il y ait de perte de fer; dans ces conditions, le chlorure FeCl_3 se transforme en un sel basique.

Lorsqu'on évapore à sec une solution de chlorure ferrique avec de l'eau régale, et qu'on soumet le résidu à une température de 130°, une très faible partie du fer peut être entraînée; d'après l'auteur, cette volatilisation est due au chlore à l'état naissant.

P. FREUNDLER.

Sur le carbure de fer de l'acier recuit; F. MYLIUS, F. FICHTER et G. SCHÖNE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2991; 11.1.97). — On sait que le fer en fusion dissout jusqu'à 4-5 0 0 de carbone et que celui-ci, par refroidissement, se sépare en partie à l'état de graphite, tandis que le reste demeure uni au fer. Les auteurs qui s'occupent de ces questions s'accordent aujourd'hui pour admettre l'existence d'un carbure de fer défini, de formule brute Fe_3C , correspondant à 6,66 0,0 de carbone.

Les auteurs de ce mémoire ont cherché à vérifier le fait en isolant directement et en analysant ce carbone. Ils opéraient sur de l'acier obtenu synthétiquement dans leur laboratoire par fusion du fer déposé par voie d'électrolyse, avec du charbon pur extrait de l'acétylène, la fusion s'opérant dans de petites cornues de porcelaine, sur un chalumeau à oxygène. L'acier obtenu renfermait 0,1-3 de carbone et subissait un recuit de quatre heures au rouge sombre; certains échantillons avaient été forgés avant ce recuit.

L'acier recuit est constitué, comme on sait, par un mélange assez grossier de fer pur cristallisé ou *ferrite*, avec du carbure de fer ou *cémentite*; de ces deux éléments, c'est le second qui résiste le plus à l'action des réactifs, aussi est-il possible de l'isoler en attaquant l'acier avec ménagement par les acides étendus à froid, acides chlorhydrique, sulfurique ou acétique de diverses concentrations. On recueille ainsi des résidus de carbure de fer en quantité variable, mais pas de résidu charbonneux. Voici les principaux résultats obtenus dans ces attaques.

L'acier recuit est constitué par un mélange de fer métallique avec un carbure de fer formant des lamelles ou aiguilles blanches brillantes, atteignant parfois quelques millimètres; ce carbure est le même que l'acier, soit forgé ou non. Tout le carbone de l'acier est en général à l'état de carbure. Le carbure de fer est lui-même lentement soluble dans les acides étendus. Aussi le rendement en carbure dépend-il de la nature et de la concentration de l'acide employé. On a extrait, par exemple, de 100 parties d'un acier renfermant 1,3 0/0 de carbone, les quantités suivantes de carbure de fer : 5 avec l'acide chlorhydrique 4 fois normal, 15 avec le même acide semi-normal, 17 avec l'acide sulfurique semi-normal, 19-20 avec l'acide acétique normal. Le carbure de fer renferme 6,3-6,71 de carbone, ce qui correspond bien à la formule annoncée Fe^3C ; la composition de celui-ci ne varie pas, à mesure qu'on le soumet lui-même à une attaque fractionnée.

Le carbure de fer Fe^3C est complètement soluble dans l'acide chlorhydrique à chaud en dégageant des gaz formés surtout d'hydrogène (92 0/0 environ), de carbures d'hydrogène volatils (6 0/0); ces carbures appartiennent à la série $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$ et possèdent à peu près la densité du pentane. Mais la plus grande partie du carbone du carbure de fer est mise en liberté à l'état d'hydrocarbures liquides. La formation d'un peu de matières solides paraît provenir de l'action secondaire de l'oxygène. Le carbure de fer s'attaque à peine par l'eau à la température ordinaire; à 140° on obtient déjà des gaz combustibles. L'attaque augmente avec la température; on

rouge, on obtient comme gaz, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique, mais peu de méthane, et il reste de l'oxyde magnétique. L'air n'a pas d'action sur le carbure de fer sec; cependant celui-ci est quelquefois pyrophorique et brûle en donnant du peroxyde de fer. Mais lorsqu'il est humide, le carbure de fer s'oxyde aisément à l'air libre ou par d'autres oxydants; il engendre alors de la rouille et aussi des substances brunes amorphes non encore étudiées et renfermant à la fois du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Le carbure de fer n'est pas fusible sans décomposition; la chaleur rouge le dédouble en carbone libre et en fer carburé moins riche en carbone.

On peut rapprocher la formule Fe^3C de celle du carbure de manganèse Mn^3C ; ce dernier est cependant beaucoup moins résistant aux réactifs. La véritable formule est sans doute un multiple élevé de Fe^3C ; on ne peut encore rien pressentir sur la formule de constitution d'un tel composé.

Ce carbure est vraisemblablement identique avec la *cohenite* Fe^3C cristallisée, extraite par MM. Weinschenk et Cohen, du fer météorique de Magura.

L. BOURGEOIS.

Sur le siliciure de chrome; G. de CHALMOT (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 69; 12.1.97). — M. Moissan a préparé un siliciure de chrome répondant à la formule SiCr^3 en chauffant du silicium avec un excès de chrome (*C. R.*, t. 124, p. 624).

L'auteur obtient un autre siliciure Si^2Cr , en soumettant à l'action de l'arc électrique, un mélange d'oxyde chromique, de charbon et de silice, cette dernière en excès.

Ce siliciure cristallise en longues aiguilles grisâtres qui sont douées d'un éclat métallique. Il n'est attaqué ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'eau régale. L'acide fluorhydrique le dissout facilement.

La densité de ce siliciure est égale à 4,393. P. FREUNDLER.

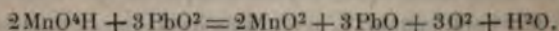
Sur la réduction de l'acide permanganique (par le peroxyde de manganèse; H. N. MORSE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 48; 25.1.97). — A propos d'un travail récent de MM. V. Meyer et von Recklinghausen (*Ibid.*, t. 29, p. 2549; *Bull.*, 3^e série, t. 18, p. 00) sur le dégagement d'oxygène qui s'observe lorsqu'une solution acidulée de permanganate de potassium se trouve maintenue au contact d'une atmosphère d'hydrogène ou d'oxyde de carbone, l'auteur dit que ce dégagement provient de la présence de peroxyde de manganèse précipité au sein de la solution. En effet, il a observé qu'une

très faible quantité de cet oxyde suffit pour mettre en liberté de l'oxygène de l'acide permanganique; la réaction se poursuit jusqu'à ce qu'il y ait séparation des $\frac{3}{5}$ de l'oxygène actif de cet acide. La vitesse de réaction dépend à la fois de la température, de la quantité de peroxyde de manganèse et de l'acidité de la liqueur.

Voici du reste, un résumé des conclusions auxquelles est arrivé l'auteur dans un mémoire fait en collaboration avec MM. Hopkins et Walker (*Am. chem. Journ.*, t. 18, n° 5).

L'acide permanganique, et aussi le permanganate de potassium, sont réduits par le peroxyde de manganèse précipité, avec mise en liberté des $\frac{3}{5}$ de l'oxygène actif de l'acide permanganique. C'est pourquoi les solutions de permanganate ne peuvent être gardées sans altération, à moins qu'on ne les filtre soigneusement sur de l'amiant et qu'on les conserve dans des vases bouchés. Dans ces dernières conditions, elles sont alors parfaitement stables, pourvu qu'on ne les expose pas aux rayons directs du soleil. L'oxyde précipité par réduction complète du permanganate, entraîne avec lui toute la potasse de ce sel, en sorte que la liqueur est neutre; abstraction faite de la potasse entraînée, il répond à la formule MnO_2 , pourvu qu'il reste encore en solution de l'acide permanganique ou du permanganate. Après destruction complète de ces produits, c'est le bioxyde de manganèse qui, à son tour, se met à perdre de l'oxygène; mais il le reprend si l'on ajoute à la liqueur de l'acide permanganique ou l'un de ses sels.

L'auteur continue ses recherches sur ces questions. Il y a lieu jusqu'à un certain point de rapprocher l'action exercée par le bioxyde de manganèse sur l'acide permanganique, de celle qu'exerce le bioxyde de plomb sur le même acide en présence d'acide azotique



L. BOURGEOIS.

Sur la transformation mutuelle des sels mercurieux et mercuriques; S. HADA (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1667-1678; 12. 96). — L'auteur confirme dans ce travail que, en l'absence d'agents oxydants ou réducteurs, la plupart des sels mercurieux se dissocient en sels mercuriques et mercure, la réaction étant limitée par la réaction inverse. La décomposition croît avec la température et s'arrête bientôt si l'on n'enlève pas le mercure mis en liberté. Inversement, le mercure réduit les sels mercuriques à l'état de sels mercurieux; pour que l'action soit complète, il faut opérer à froid et en présence d'un excès de métal. La dissociation des sels mercurieux par l'eau,

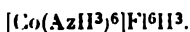
n'est pas causée seulement par l'action de la chaleur, mais aussi par celle de la lumière. D'autre part, certains sels mercurieux peuvent s'oxyder à l'air libre bien au-dessus de 100°. Quant à l'azotate mercurieux, en outre de sa transformation spontanée par l'eau en sel mercurique et mercurieux, il peut subir à sec, un autre dédoublement à 150° au bout de quelques heures, ou même à la température ordinaire en quelques jours ; il est susceptible alors de se convertir en un mélange d'azotate et d'azotite mercurique, sans départ de mercure. En outre de l'azotate mercurique, l'auteur a étudié aussi les transformations relatives aux composés suivants : sulfate, phosphate, acétate, perchlorate, oxalate, carbonate, chlorure, bromure, iodure. L'oxyde mercurieux se convertit rapidement en oxyde mercurique et mercure ; il en est de même du carbonate. Quant au sulfure mercurieux, il n'existe pas ; le corps décrit sous ce nom n'est qu'un mélange de sulfure mercurique avec du mercure.

L. BOURGEOIS.

Sur les composés du fluor et les composés cobaltiammoniacaux ; A. MIOLATI et G. ROSSI (*Rendiconti dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 183). — Les composés ammoniacaux du cobalt ont été particulièrement étudiés par Jörgensen, qui suppose que dans ces derniers l'azote de l'ammoniaque, devenant pentavalent, s'unit au cobalt en faisant une chaîne fermée. Plus récemment, Werner a établi que les atomes d'azote sont directement unis à l'atome métallique en formant un tout unique.

Les auteurs, dans le but de préparer de nouveaux dérivés cobaltiammoniacaux, et de voir si ces derniers correspondent à ceux connus actuellement, ont étudié les fluorures, contenant le radical $[\text{Co}(\text{AzH}^3)_6]$.

Le résultat de leurs recherches confirme la plus grande analogie entre les sels lutécobaltiques et les sels alcalins, analogie qui se manifeste spécialement par l'existence d'un fluorhydrate acide, plus stable que le fluorhydrate neutre.



Fluorhydrate stable.

L'étude des composés du fluor est intéressante par ce fait que les fluorures alcalins donnent, avec les fluorures et oxyfluorures des autres métaux, une série très étendue de composés doubles (fluosels et fluoxysels). Il en est de même pour le fluorure lutécobaltique.

La méthode analytique employée par les auteurs est très

simple : le cobalt a été précipité par la soude caustique, puis calciné et transformé en Co^3O_4 ; l'ammoniaque a été dosée par la méthode de Dumas ; le fluor par la méthode de Penfield sauf dans le cas du fluorhydrate et du fluoborate qui a été dosé par la méthode de H. Rose.

Le produit de départ et qui a servi à la préparation de tous les autres dérivés a été le chlorure lutécobaltique de Jørgensen.

Fluorhydrate lutécobaltique $[\text{Co}(\text{AzH}_3)_6]\text{F}^{10}\text{H}^3$. — Cette substance a été obtenue en traitant le chlorure lutécobaltique par le fluorure d'argent, ou en traitant le carbonate lutécobaltique par l'acide fluorhydrique. Dans le premier mode de préparation, on traite la solution concentrée de chlorure lutécobaltique avec la solution de la quantité calculée d'oxyde ou de carbonate d'argent dans de l'acide fluorhydrique étendu, on filtre, concentre au bain marie et après refroidissement, on précipite par l'alcool. Dans le second mode de préparation, on traite la solution de carbonate lutécobaltique par l'acide fluorhydrique jusqu'à ce que la réaction soit complète, on concentre, et après refroidissement, précipite par l'alcool.

Le fluorhydrate lutécobaltique est un sel de couleur jaune orangée, très soluble dans l'eau ; on peut le faire cristalliser dans une solution aqueuse concentrée et faiblement acide, en la laissant évaporer à l'air. Les cristaux prismatiques sont trop petits pour être mesurés. Le fluorhydrate est stable à 100° ; à 105° il perd 3 molécules d'acide fluorhydrique, le résidu n'est plus facilement soluble dans l'eau froide, et en chauffant légèrement, il se sépare de l'oxyde de cobalt, tandis que le liquide devient acide.

La conductibilité électrique du sel a été mesurée :

γ .	$\frac{1}{2}[\text{Co}(\text{AzH}_3)_6]\text{F}^{10}\text{H}^3$.	KHF^{10} .
32.....	111,4	121,9
64.....	125,0	132,9
128.....	143,4	148,3
256.....	168,4	172,2
512.....	205,7	205,2
1024.....	259,6	254,5

Les chiffres obtenus sont assez voisins de ceux que donne le fluorure de potassium.

Le fluorure lutécobaltique donne des fluosels et fluoxyse

presque tous insolubles, avec les fluorures de chlore, de silicium, de titane et avec les oxyfluorures de molybdène, de wolfram, d'urane et de vanadium.

Fluoborate lutécobaltique $\text{Co}(\text{AzH}_3)_6\text{F}^{13} \cdot 3\text{BoF}^{13} \cdot \text{HFl}$. — On le prépare en traitant la solution fluorhydrique d'acide borique en excès par une solution de carbonate lutécobaltique. On fait cristalliser dans l'eau acidulée par HFl . Le cobalt est déterminé, ou par calcination en chassant BoF^{13} , ou par précipitation avec NaOH . Le fluor n'a pu être déterminé par la méthode de Penfield, car, en même temps qu'il y aurait eu dégagement de SiF^4 , il y aurait eu développement de BoF^{13} volatil, qui aurait altéré les résultats du dosage.

Fluosilicate lutécobaltique. $\text{Co}(\text{AzH}_3)_6\text{F}^{13} \cdot 2\text{SiF}^4$. — A été obtenu en traitant la solution de fluorure ou de carbonate lutécobaltique par l'acide hydrofluosilicique. Il est presque insoluble dans l'eau froide et cristallise dans l'eau bouillante.

Fluotitanate lutécobaltique $2\text{Co}(\text{AzH}_3)_6\text{F}^{13} \cdot 3\text{TiF}^4 \cdot 2\text{HFl}$. — On l'obtient en traitant la solution fluorhydrique d'acide titanique avec la solution de carbonate ou de fluorure lutécobaltique. On fait cristalliser le sel dans de l'eau acidifiée par HFl . Il perd HFl à 110° , de même par un séjour prolongé dans le vide ou l'exsiccateur.

G. F. JAUBERT.

Nouvelles recherches sur les fluorures, fluosels et fluoxysels des composés ammoniacaux-cobaltiques ; A. MIOLATI et G. ROSSI (*Rendiconti dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 283), 5° **Fluoxymolybdate lutécobaltique** $\text{Co}(\text{AzH}_3)_6\text{F}^{13} \cdot 2\text{MoO}^2\text{F}^{12}$. — Ce sel a été préparé en traitant la solution fluorhydrique d'acide molybdique par le fluorhydrate lutécobaltique. On le fait cristalliser dans l'eau contenant de l'acide fluorhydrique. A 110° , il commence à se décomposer.

6° **Fluoxywollramate lutécobaltique** $\text{Co}(\text{AzH}_3)_6\text{F}^{13} \cdot 2\text{Vo}^2\text{F}^{12}$. — On l'obtient et le purifie comme le sel précédent. Il ne se décompose pas sensiblement à l'étuve à 110° .

7° **Fluoxysévanate lutécobaltique** $\text{Co}(\text{AzH}_3)_6\text{F}^{13} \cdot \text{UO}^2\text{F}^{12}$. — On l'obtient en précipitant la solution de fluoxysévanate d'ammoniaque par le fluorhydrate lutécobaltique. Le précipité jaune pulvérulent est lavé à l'eau froide.

8° **Fluoxysévanate lutécobaltique** $2\text{Co}(\text{AzH}_3)_6\text{F}^{13} \cdot 5\text{Vo}^2\text{F}^{12} \cdot 7\text{HFl}$. — C'est un sel très peu stable qui est réduit par l'action du temps, ce que l'on remarque à la couleur verdâtre qu'il prend. On l'ob-

tient en traitant une solution fluorhydrique diluée de métavanadate d'ammoniaque par le fluorure ou le carbonate lutécobaltique

G. F. JAUBERT.

Sur l'hydrure d'argent; Edwin J. BARTLETT et William I. RICE (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 49; 12.1.97). — Les auteurs ont préparé un *hydrure d'argent* AgH en précipitant une solution diluée de nitrate d'argent par un excès d'une solution diluée d'acide hypophoreux. La liqueur se colore d'abord en rouge vineux, puis en noir et laisse déposer au bout de quelques minutes une poudre noire qui s'agglomère en formant une masse spongieuse et qui finit par se décomposer si on la laisse en contact avec la liqueur. On lave l'hydrure dès qu'il est précipité, avec de l'eau froide et on sèche à 60°.

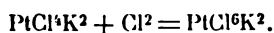
Ce composé ne réagit pas sur l'eau ni sur l'acide hypophosphoreux.

P. FREUNDLER.

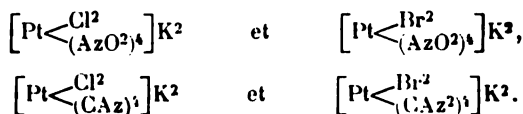
Sur les combinaisons halogénées mixtes du platine; A. MILATI (*Rendiconti dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 143). — Pitkin est le premier qui ait tenté d'obtenir des combinaisons du platine contenant deux radicaux halogénés différents, en mélangeant de l'acide chloroplatinique avec du bromure de potassium dans le rapport d'une molécule du premier corps pour deux du second. On obtient dans cette réaction un précipité cristallin correspondant à la formule $K^2Pt.Cl^4Br^2$,

On arrive aussi au même corps en faisant réagir une molécule de chloroplatinate et une molécule de bromoplatinate potassiques.

On sait que les sels du platine bivalent additionnent les halogènes en se transformant en sels du platine trivalent. Ainsi, chloroplatinite de potasse donne le chloroplatinate :

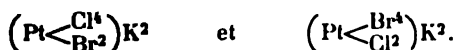


Il en est de même du platonitrite ou du platocyanure $Pt(AzO^2)^4K^4$ et $Pt(CAz)^4K^2$ qui donnent avec le chlore ou le brome :



On devrait obtenir de même, en additionnant le chlore ou le

Brome au chloroplatinite potassique ou au bromoplatinite potassique :



L'auteur s'est borné à étudier la première de ces combinaisons. Les résultats de ses expériences peuvent se résumer à ceci : Si l'on traite par un excès de brome le chloroplatinite potassique, soit à l'état de poudre fine, soit humecté d'eau, soit enfin en solution, il se forme peu à peu un composé cristallin jaune orangé qui, après filtration et lavage à l'alcool, présente la composition $\text{K}^2\text{PtCl}^4\text{Br}^2$, ou une composition très voisine.

Cette substance cristallise en beaux cristaux cubiques, rouge orangés, à reflets bleuâtres et présentant des phénomènes de dichroïsme. Quand on purifie cette substance par cristallisation, on voit que les premières portions cristallisées correspondent bien à la formule donnée ci-dessus, mais que les dernières s'en écartent, de même que la couleur des cristaux varie. Il semble donc que le sel se décompose sous l'influence de cristallisations répétées.

L'auteur, pour vérifier cette décomposition, a étudié la conductibilité électrique des solutions de la substance. Voici les résultats :

Solution de $\frac{1}{2}\text{K}^2\text{PtBr}^2\text{Cl}^4$ dans 128 litres d'eau froide ont donné ($v = 128$ lit.) :

Première détermination.....	$\mu = 116,4$
Après 1 minute.....	117,8
— 5 minutes.....	118,9
— 10 —	120,3
— 75 —	128,8
— 125 —	137,4
— 215 —	147,1
— 255 —	149,5

Au bout de 22 heures, μ était arrivé à son maximum.

Il est donc évident que le sel est dissocié par l'eau.

G. F. JAUBERT.

Sur quelques composés colloïdaux des métaux rares ; Marc. DELAFONTAINE (*Chem. News*, n° 1908, 19 juin 1896, p. 284). — M. Danour a constaté que l'acétate basique gélatineux de lanthane vire au bleu quand on y ajoute un iodure, à la façon de l'empois d'amidon. L'auteur montre que les métaux des groupes didymiques et yttriques présentent des propriétés analogues.

Si, à une dissolution suffisamment concentrée d'acétate d'yttrium, on ajoute peu à peu de l'ammoniaque diluée tant que le précipité formé se redissout par l'agitation, on obtient un liquide ayant une faible odeur ammoniacale, virant au bleu et qui ne précipite pas, même au bout de plusieurs jours. Cette dissolution est très opalescente, se trouble et dépose une sorte de gelée par ébullition, gelée qui se redissout après le refroidissement si l'ébullition n'a pas été prolongée.

Par dialyse, l'acétate d'ammoniaque se sépare, ainsi qu'une partie de l'acétate terreux.

Une dissolution normale d'acétate laissée plusieurs jours en contact avec de l'yttria et fréquemment agitée, dissout lentement l'oxyde et donne une dissolution colloïdale identique à celle que l'on obtient au moyen de l'ammoniaque.

Au bout d'un temps variable, de trente-six à soixante-dix heures, le liquide présente les caractères suivants :

Il est transparent, opalin, fortement fluorescent et n'abandonne aucun dépôt après un repos d'une semaine et plus. Sa saveur est astringente et douceâtre. Il bleuit le tournesol rouge. Sa stabilité n'est pas très grande. Il se coagule plus ou moins complètement à l'ébullition et même au voisinage de 60°.

Évaporé à une température aussi basse que possible, ou abandonné à l'air dans le laboratoire, il laisse une masse transparente ayant l'aspect de la gomme arabique. Cette masse ne se redissout pas toujours intégralement dans l'eau froide.

L'acide oxalique en faible quantité coagule cette dissolution dialysée; en quantité plus grande, il donne le précipité ordinaire d'oxalate.

Le didyme, le lanthane et l'erbium donnent des produits semblables. La dissolution colloïdale de didyme est moins stable que celle d'yttrium.

G. URBAIN.

Le lucium, un nouvel élément ; BARRIÈRE (*Chem. News*, n° 1922, 25 septembre 1896, p. 159). — Au cours de ses recherches sur la monozite, M. P. Barrière a été conduit à admettre dans ce minéral l'existence d'un métal nouveau auquel il a donné le nom de lucium et qu'il propose pour produire l'incandescence par le gaz.

Il montre que les caractères du nouvel élément sont essentiellement différents des caractères des corps qui sont énumérés dans le brevet d'Auer von Welsbach.

Les propriétés chimiques du lucium sont les suivantes :

Les sels de cerium, de lanthane et de didyme donnent avec le

l'ate de soude des sels doubles, insolubles, ce que ne font pas sels de lucium.

Le thorium et le zirconium donnent des sels doubles avec le l'ate de potasse, ce qui n'est pas le cas pour le lucium.

L'yttrium, l'ytterbium et l'erbium ne précipitent pas par l'hypolite de soude, tandis que ce réactif précipite les sels de lucium.

Le lucium diffère du glucinium par son oxalate insoluble dans l'acide oxalique.

Les caractères distinctifs ont été obtenus par M. Schutzenberger confirmés par les travaux antérieurs de Cleve, Fresenius et Moq de Boisbaudran.

L'oxyde de lucium se dissout dans l'acide sulfurique, nitrique ou chlorhydrique pour former des sels sensiblement incolores ou seulement légèrement rosés de rose.

Le spectre du lucium est spécial, il se rapproche approximativement de celui de l'erbium. Mais l'oxyde d'erbium calciné a une teinte rose et son nitrate est rouge. Au contraire, l'oxyde de lucium est blanc et son nitrate également. Les solutions aqueuses d'erbium sont roses ou rouges, celles de lucium contenant 15 ou 20/100 de sel sont sensiblement incolores.

Le poids atomique du lucium est 104.

Le lucium doit donc être considéré comme un nouvel élément.

G. URBAIN.

Lucium, un nouvel élément breveté (*Chem. News*, 30 octobre 1896, n° 1927, p. 212). — C'est la reproduction du brevet pris par Barrière et par lequel il s'assure l'application de l'oxyde de lucium à l'incandescence par gaz.

G. URBAIN.

L'argon, l'hélium et l'hypothèse de Prout ; BOHUSLAW AUNER (*Chem. News*, n° 1928, 6 novembre 1896, p. 223). — L'auteur développe les arguments qui lui font admettre comme vraisemblable l'hypothèse de Prout. Se reporter au mémoire original.

G. URBAIN.

Méthode photométrique pour la détermination quantitative de la chaux et de l'acide sulfurique ; J. I. D. HINDS (*Chem. News*, n° 1908, 19 juin 1896, p. 285). — L'auteur précipite ses solutions calciques par l'oxalate d'ammonium, ses dissolutions sulfuriques par le chlorure de baryum, et détermine la longueur de la colonne liquide contenant le précipité pour laquelle la flamme de la bougie devient invisible. Cette méthode présente, entre cer-

taines limites, le même degré d'exactitude que les méthodes volumétriques.

G. URBAN.

Analyse de la météorite de Miguei ; P. MÉLIKOF et V. KRIVONOSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 429). — Cette météorite est tombée le 9 juin 1889, dans le gouvernement de Kherson ; elle forme une masse noire, assez fragile, pénétrée de charbon amorphe. Sa composition est la suivante :

SiO ₂	27.49 %
CaO.....	2.11
MgO.....	19.85
FeO.....	26.95
MnO.....	0.65
Na ₂ O.....	1.37
K ₂ O.....	0.17
Al ₂ O ₃	1.62
FeS.....	0.46
NiFe ₃	3.95
Fer chromé.....	1.62
P.....	0.15
Soufre libre.....	3.10
SO ₃	0.85
Carbone amorphe.....	2.63
Eau hygroscopique.....	1.40
Substances organiques et matières indéterminées.....	5.51

A. CORVISY.

Sur la composition du sable naphteux gris ; A. LIDOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 774 ; fasc. 8, 1896). — Ce sable retiré d'une profondeur de 456 mètres, à Balakhani (province de Bakou) ; un sondage plus profond donna d'abord du gaz et ensuite du pétrole en abondance. Examiné au microscope, le sable paraît formé de cristaux transparents de quartz aux angles émoussés, aux facettes polies et arrondies, réunis par un ciment en noyau presque sphériques ; il n'est pas coloré dans son épaisseur, mais seulement recouvert d'un enduit noir ; dans le champ, on aperçoit aussi une masse noire, non cristalline, aux contours irréguliers, formant parfois des filaments transparents, rappelant la soie, bien des tiges portant des renflements assez régulièrement distribués. Par la combustion, le sable augmente de volume, se carbonise, et le charbon formé brûle difficilement ; il se dégage beaucoup

d'anhydride sulfureux ; on perçoit aussi une odeur rappelant de l'albumine brûlée. Par ébullition avec de l'eau, le sable 1,39 0/0 de son poids ; à l'éther, il abandonne 0,68 0/0 ; le résidu de l'évaporation de l'éther est une matière huileuse douce et d'odeur piquante, désagréable, excitant fortement les muqueuses.

analyse complète du sable a donné les résultats suivants :

Densité à 16°.....	2,975
Eau et matières volatiles à 100°.....	0.12 0/0

la composition du sable sec est :

C.....	1.34 %
H.....	0.24
Az.....	0.03
S.....	21.40
SO ³	1.50
P ² O ⁵	0.91
CO ²	0.74
Cl.....	0.69
Fe (combiné à S).....	18.70
Fe ² O ³	0.72
Al ² O ³	1.85
CaO.....	1.95
MgO.....	0.21
SiO ²	50.06

Traces d'alcalis.

Le sable possède une composition assez spéciale, la présence de carbone, d'une assez grande quantité d'acide phosphorique et de matières organiques, incomplètement solubles dans l'éther, le distingue nettement des sables naphteux ordinaires. Selon l'auteur, la composition paraît appuyer l'hypothèse d'Engler, d'après laquelle le naphte proviendrait de la destruction des matières animales des époques géologiques reculées.

A. CORVISY.

CHIMIE ORGANIQUE.

Théorie des réactions pyrogénées des carbures aliphatiques ;
LABER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2691 ; 14.12.96). — I. *Contribution à la décomposition et la combustion des carbures d'hydrogène.* — L'auteur publie les résultats d'un travail paru à Munich, sous le

titre : *Recherches expérimentales sur la décomposition et la combustion des carbures d'hydrogène*, par J. Haber (*Habilitations schrift* ; chez R. Oldenbourg, 1896).

Il rappelle les lois générales, émises par M. Berthelot, à ce même sujet :

1° Les réactions pyrogénées sont aussi bien des réactions de condensation que de désagrégation.

Les premières conduisent à la formation de charbon, tandis que des carbures de plus en plus complexes prennent naissance, à la faveur de l'hydrogène séparé.

2° Ces réactions se limitent réciproquement, les carbures supérieurs se décomposant sans cesse, et les carbures inférieurs se condensant de nouveau. Le résultat est un équilibre complexe entre un grand nombre d'hydrocarbures.

3° Les réactions de condensation se réalisent aussi bien dans la fixation d'hydrogène à des hydrocarbures que dans l'union de plusieurs molécules de carbures en une seule.

D'après M. Haber, ces lois sont incompatibles avec la formation illimitée de benzène par l'acétylène, et ces équilibres ne sauraient s'appliquer à la création simultanée de corps aussi hétérogènes que le coke et le goudron, d'une part, l'hydrogène et le méthane, de l'autre. Il reproche, en outre, à ces lois, de prendre pour base expérimentale, des gaz au repos. Dans ces conditions, la chaleur entraîne une transformation de plus en plus profonde des produits formés tout d'abord et les réactions premières s'obscurcissent graduellement.

Passant alors aux recherches de M. Vivian B. Lewes, l'auteur fait la critique des résultats obtenus, puis il expose ceux qu'il a obtenus lui-même, en opérant généralement sur des carbures aliphatiques, comptant plus de deux atomes de carbone dans leur molécule, et en particulier, sur l'hexane.

Si les carbures aliphatiques à plus de deux atomes de carbone sont chauffés pendant quelques secondes à 600-800°, ils se scindent en 2 molécules plus petites. Ainsi, l'hexane donne de l'amylène et du méthane. Tandis que, dans la série aromatique, la liaison C-C résiste mieux à la chaleur que la combinaison C-H, c'est l'inverse qui se produit dans la série aliphatique.

Les carbures aliphatiques à un et deux atomes de carbone forment un groupe particulier, dans lequel la rupture en 2 molécules ne peut s'effectuer sans libération de carbone et d'hydrogène. Ce fait a été signalé par différents auteurs, tels que Vohl, Thorpe et Young.

Quant aux produits formés dans le cas général, ils se composent d'une partie oléfinique abondante et d'une partie paraffinique, de moindre importance. Les carbures à deux doubles liaisons se forment difficilement.

Dans une direction toute différente, se produisent d'autres réactions dont les termes finals sont : le goudron et le coke.

Les molécules non saturées se condensent, en effet, en des molécules de plus en plus complexes, mais la chaleur ne fait ici que provoquer une réaction due essentiellement à la nature chimique des corps en présence. C'est également à ces corps incomplets qu'il faut attribuer la naissance de composés aliphatiques cycliques, tels que le triméthylène, le tétraméthylène, etc.

Si on opère à 900-1000°, on ne réussit plus à fixer le premier degré de la réaction. On constate la production de corps condensés à l'extrême, coke et goudron ; les carbures cycliques ont disparu. Les paraffines ont engendré du méthane ; les oléfines, de l'éthylène.

En même temps, on observe que la liaison C-H n'est plus stable et l'hydrogène élémentaire apparaît. C'est aussi le commencement de la décomposition des carbures spéciaux à un et deux atomes de carbone. Seul, le méthane reste inattaqué.

Tout ce qui précède n'a donc rien de commun avec un équilibre limité. On n'observe que deux tendances inverses conduisant à des termes opposés.

En ce qui concerne la formation de ces carbures aromatiques à partir des carbures saturés, il n'y faut pas voir une transformation directe de l'hexane en benzène, par exemple, mais le résultat d'une condensation de l'acétylène engendré par l'hexane, aussi bien que par le triméthylène.

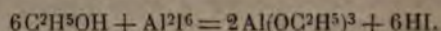
L'acétylène joue un rôle spécial parmi les carbures, en ce qu'il se présente dans toutes les gazéifications et à toutes les températures. Bien que dissocié énergiquement à 800°, lorsqu'il est concentré, il possède, à l'état de dilution, une stabilité supérieure à celle de tous les carbures, ce que prouve sa formation dans l'arc électrique.

Dans tous les cas, la somme d'acétylène et de produits aromatiques, présents à 900-1000°, est entièrement négligeable à côté de la masse des produits de transposition dont on a, plus haut, signalé la naissance.

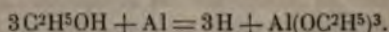
H. COPEAUX.

Sur l'éthylate d'aluminium; H. W. HILLYER et O. E. CROOKER; (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 37; 12.1.97). — MM. Gladstone et Tribe ont obtenu de l'éthylate d'aluminium impur, en traitant

l'alcool absolu par de l'iode et de l'aluminium (*Chem. Soc.*, t. 39, p. 1; t. 41, p. 5; t. 49, p. 25)



Les auteurs ont obtenu le même composé en plaçant une lame d'aluminium dans une solution de chlorure mercurique dans l'alcool absolu (*Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 621). Dans ce dernier cas, l'aluminium déplace le mercure en s'amalgamant superficiellement, et cet amalgame forme un couple avec le chlorure mercurique et réagit sur l'alcool, suivant l'équation :



Au bout d'un certain temps, la liqueur se prend en une masse gélatineuse d'éthylate d'aluminium, mélangée de mercure métallique. Si l'on cherche à purifier cet éthylate par des distillations fractionnées dans le vide, on obtient toujours un produit souillé de mercure. Les auteurs ont par conséquent cherché à remplacer le chlorure mercurique par du chlorure de platine, mais la réaction n'est pas suffisamment vive. Le chlorure stannique fournit de meilleurs résultats, à condition de n'être pas employé en excès.

On emploie 5 grammes d'aluminium en lames, 1 centimètre cube de chlorure stannique et 50 centimètres cubes d'alcool absolu. La réaction est complète au bout de deux ou trois jours; elle est accompagnée d'un sensible dégagement de chaleur. On distille ensuite sous pression réduite.

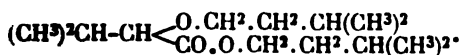
L'éthylate d'aluminium bout à 235-245° sous 23 millimètres de pression; il fond à 135° et se dissout facilement dans le benzène et dans l'éther, et difficilement dans l'alcool. Les moindres traces d'humidité le décomposent en donnant de l'alumine hydratée. Cet éthylate n'est pas tout à fait pur; il renferme de petites quantités de chlorure d'aluminium dont il est impossible de le débarrasser et dont la proportion est en raison directe de celle du chlorure stannique employé.

La réaction ne s'effectue pas en présence d'aluminium amalgamé seul, ou d'aluminium et de chlorure d'aluminium. Elle est donc provoquée par la présence du couple $\text{Al}-\text{SnCl}^4$.

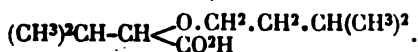
P. FREUNDLER.

Sur l'action des éthers azoteux sur l'acide chlorhydrique en présence de l'alcool; J. KISSEL (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 831; fasc. 8, 1896). — En étudiant l'action de l'azotite d'isoamyle sur une solution d'acide chlorhydrique dans l'alcool

thylique, l'auteur a obtenu comme produit principal une substance ayant la composition



Par l'action des alcalis, ce corps se décompose en alcool isoamyne et en un éther-acide



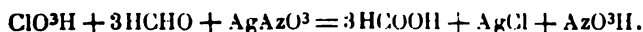
Les recherches sont continuées.

A. CORVISY.

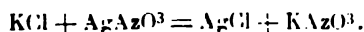
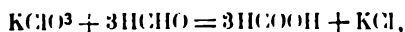
Sur la formaldéhyde et un nouveau procédé de dosage de ce corps; B. GRUTZNER (*Arch. d. Pharm.*, t. 234, p. 634) [20.11.96]. L'auteur étudie la formaldéhyde comme agent de réduction. Il emploie, pour ces recherches, la solution aqueuse connue dans le commerce sous le nom de formol ou de formaline et renfermant 0/0 de formaldéhyde.

Si on mélange cette solution avec du chlorate de potassium et nitrate d'argent également dissous dans l'eau, il ne se fait pas réaction, même à l'ébullition. L'addition d'acide azotique détermine, au contraire, dès la température ordinaire, une précipitation chlorure d'argent qui augmente dès qu'on chauffe le mélange. Le formaldéhyde réduit donc l'acide chlorique libre, sans agir sur les sels.

Si on recommence l'expérience sans addition d'azotate d'argent, le mélange se colore en vert et laisse dégager un mélange de chlore d'acide carbonique. Il se précipite du chlorure d'argent dès qu'on ajoute une solution de nitrate



La présence de nitrate empêche la formation de chlore et d'acide carbonique, de sorte que 1 molécule de chlorate de potassium donne avec 3 molécules de formaldéhyde, 1 molécule de chlorure de potassium, soit de chlorure d'argent. Si on combine les deux réactions



On voit que l'on aura un moyen facile de doser soit la formaldéhyde, soit le chlorate de potassium, en déterminant, par voie gravimétrique ou volumétrique, la quantité de chlorure d'argent formée. Avec le bromate de potassium, la réaction se fait comme la pré-

cédente. Elle est cependant plus lente. Avec l'acide iodique, elle n'a plus lieu. Au lieu d'un précipité jaune d'iodure d'argent, on obtient un dépôt blanc d'iodate.

L'acide perchlorique est réduit par la formaldéhyde, mais la réaction, très lente et toujours imparfaite, ne donne, au bout de plusieurs heures, que la quantité de chlorure d'argent correspondant à 4,8 0/0 de perchlorate de potassium.

La formaldéhyde réduit l'acide periodique à l'état d'acide iodique.

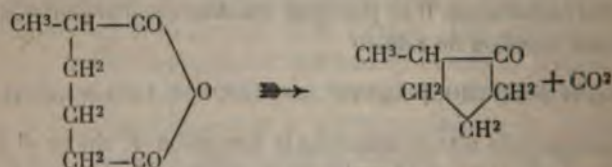
L'auteur termine par l'examen critique des procédés de dosage proposés pour la formaldéhyde et considère celui indiqué plus haut comme étant le meilleur.

A. DESGREZ.

Sur l'anhydride de l'acide α -méthyladipique et sur la 2-méthyl-pentaméthylènegécétone; C. MONTEMARTINI (*Rendiconti dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 228). — Il est notoire que dans la série des acides succinique et glutarique, la formation d'anhydride est facilitée quand on remplace les atomes d'hydrogène du résidu alcoylique par des radicaux alcoyliques.

Ainsi, l'acide adipique ne donne pas d'anhydride, tandis que l'acide β -méthyladipique en donne un.

L'auteur a étendu ses recherches à l'acide α -méthyl-adipique. Si on le chauffe avec un excès de chlorure d'acétyle, il y a formation d'un anhydride peu stable, qui est vite décomposé par l'eau. On peut séparer l'anhydride par distillation dans le vide; on s'aperçoit alors, en traitant le produit distillé par l'eau, qu'il y a formation d'anhydride carbonique.



C'est-à-dire que l'anhydride α -méthyladipique, contenant un noyau hétérogène de 7 atomes de carbone, se décompose en anhydride carbonique et en 2-méthyl-pentaméthylènegécétone.

L'auteur a prouvé l'existence de ce noyau de la façon suivante:

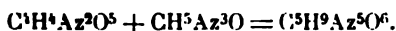
On chauffe 1 gramme d'acide α -méthyladipique avec 2 centimètres cubes d'anhydride acétique pendant deux heures, à 160°, en tube scellé; puis on distille dans le vide sans dépasser 100°. De cette façon, on élimine l'anhydride acétique sans décomposer

dride adipique formé. On chauffe alors ce dernier de nouveau en tube scellé à 220-230°, et il se décompose en CO² et . La cétone donne une semicarbazone fusible à 169°.

thèse de la 2-méthyl-pentaméthylène-cétone. — On chauffe en bain d'alliage à 400° : 2 grammes d'acide α-méthyladipique, 4 grammes de chaux calcinée et 5 grammes de limaille de zinc. En employant 23 grammes d'acide on obtient 7,5 d'une huile que l'on purifie par distillation dans un courant de vapeur d'eau. Elle a une fraîche odeur de menthe; elle bout à 142-144°. Sa semicarbazone est fusible à 171°.

G. F. JAUBERT.

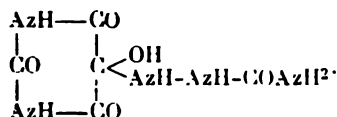
les combinaisons de l'alloxane et du diméthylalloxane avec la semicarbazide; Otto BROMBERG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 131 ; 17). — Lorsqu'on mélange des solutions aqueuses équimoléculaires d'alloxane et de chlorhydrate de la semicarbazide, avec de l'acide de sodium, on obtient un précipité cristallin, soluble dans l'eau bouillante, qui répond à la formule C⁵H⁹Az³O⁶ et qui a pris le nom suivant l'équation :



La *semicarbazide-alloxane* se présente sous forme d'aiguilles fines, qui se décomposent sans fondre vers 120° et qui se dissolvent sans altération dans les alcalis froids.

Lorsqu'on chauffe ce composé avec de l'acide chlorhydrique très étendu au bain-marie, on le transforme en une autre substance dont la formule est C⁵H⁷Az³O⁴, et qui cristallise en fines aiguilles très solubles dans l'eau. L'auteur lui a donné le nom d'*anhydro-semicarbazide-alloxane*.

Lorsqu'on chauffe cette substance à 180°, elle se décompose. Les alcalis la dissolvent à froid et la décomposent à chaud. Elle réduit le réactif de Fehling et l'azotate d'argent à chaud et paraît dériver de l'alloxane, car elle fournit par oxydation la réaction de la muco-nitrobenzamide. L'auteur lui attribue sous toutes réserves la constitution suivante :



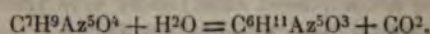
En traitant le diméthylalloxane par la semicarbazide de la façon indiquée plus haut, on obtient une combinaison analogue, la *diméthylalloxane-semicarbazide* C⁷H¹¹Az³O, qui cristallise dans

l'eau en tables obliques et qui se décompose sans fondre au-dessus de 120°. Les alcalis bouillants décomposent cette substance; les acides minéraux lui enlèvent une molécule d'eau en la transformant en *anhydrodiméthylalloxane-semicarbazide* $C^7H^9Az^5O^4$.

Celle-ci peut être obtenue directement en chauffant des solutions aqueuses de semicarbazide et de diméthylalloxane. Elle se présente sous forme de paillettes hexagonales très peu solubles dans l'eau, qui se décomposent complètement au-dessus de 190°. Traitée par l'acide chlorhydrique et par le chlorate de potasse, elle présente faiblement la réaction de la murexide.

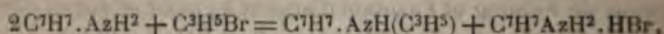
L'anhydrodiméthylalloxane-semicarbazide réduit la liqueur de Fehling à chaud; elle se dissout dans les alcalis froids qui la transforment à l'ébullition en une nouvelle substance qui répond à la formule $C^6H^{11}Az^5O^3$.

Pour effectuer cette réaction, on chauffe à 60°, 1 gramme du composé primitif avec 15 centimètres cubes d'eau et 1 centimètre cube de soude à 33 0/0. Il se dépose d'abord un sel de sodium cristallisé qui se redissout ensuite avec une coloration jaune. Après refroidissement, on sursature par l'acide sulfurique dilué. La nouvelle combinaison se dépose sous formes d'aiguilles ou de prismes, peu solubles dans l'eau, qui se décomposent vers 270°. La réaction peut être représentée par l'équation :



P. FREUNDLER.

Sur une nouvelle combinaison moléculaire du benzène; N. MENSCHOUTKINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 823; fasc. 8, 1896). — En poursuivant ses études sur la vitesse de formation des amines par l'action réciproque de l'orthotoluidine et du bromure d'allyle en solution benzénique, selon la réaction



l'auteur a obtenu un produit cristallisé qui, au lieu de contenir 43,08 0/0 d'acide bromhydrique, proportion correspondant à la formule du bromhydrate de toluidine, n'en contient que 38,52 0/0. Ce corps fut étudié par S. Prokofief; c'est une combinaison de bromhydrate d'orthotoluidine avec le benzène; ce dernier se sépare par ébullition de la solution aqueuse. La composition de ce produit, d'après l'analyse, répond à la formule $7C^7H^7.AzH^2.HBr + 2C^6H^6$.

Cette formule n'a pas été vérifiée par la détermination du poids moléculaire, car on n'a pas trouvé de dissolvant du nouveau corps,

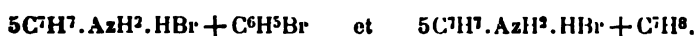
mais elle est confirmée par la quantité de benzène qu'on en sépare (on a trouvé 11,57 0/0 au lieu de 10,59 0/0).

Par sa constitution, son mode de formation et ses diverses propriétés, ce composé se sépare des combinaisons moléculaires du benzène. Il est relativement stable; à l'air, il ne perd du benzène que lentement (par exemple, 1 milligramme en vingt-quatre heures sur un poids de 0^{gr},6476).

Les bromhydrates de méta- et de paratoluidine ne donnent pas de composés semblables; cette propriété n'appartient qu'à la série ortho, et encore est-elle particulière au bromhydrate, car les chlorhydrate et iodhydrate d'orthotoluidine ne la possèdent pas. Mais le bromhydrate donne aussi des combinaisons moléculaires avec d'autres corps; avec le thiophène on a obtenu le corps



analogue au précédent; avec le benzène et avec le toluène bromés, on a :



Tous ces composés s'obtiennent en cristaux prismatiques; celui du thiophène possède un bel éclat. A. CORVISY.

Sur le mésitylène préparé à partir de l'acétone; A. LUCAS (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2884; 5.12.96). — Lorsqu'on traite le mésitylène préparé par condensation de l'acétone, par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure d'aluminium, on obtient une méthylcétone qui fournit par oxydation, non seulement de l'acide mésitylénique, mais encore de l'acide préhnitique et de l'acide α -isodurylique.

Pour expliquer la formation de ces deux derniers acides, on peut admettre que le produit de condensation de l'acétone est un mélange de mésitylène et d'hémellithène (triméthylbenzène 1.2.3.). Il se pourrait aussi qu'un des groupes CH^3 subit une transposition moléculaire sous l'influence du chlorure d'aluminium; M. V. Meyer a signalé, en effet, des réactions analogues.

Dans le but de décider entre ces deux hypothèses, M. Lucas a soumis le mésitylène pur à l'action du chlorure d'aluminium. Ce mésitylène a été préparé en transformant le carbure commercial en acide sulfonique, en purifiant ce dernier par des cristallisations répétées, et en le chauffant ensuite avec de l'acide chlorhydrique dilué pour régénérer le mésitylène.

M. Lucas obtient ainsi un liquide doué d'une odeur extrêmement faible et douce, qui bout à 163° dans l'espace d'un seul degré, et dont la densité est égale à 0,864 à 0°.

En chauffant ce carbure avec de l'acide sulfurique fumant, on le transforme en acide mésitylène-sulfonique; et de cet acide on peut régénérer le carbure d'une façon intégrale et avec le même point d'ébullition. L'acide sulfurique n'amène donc aucune transposition moléculaire des groupes méthyle.

Par contre, lorsqu'on chauffe ce mésitylène avec du chlorure d'aluminium et du chlorure d'acétyle, et qu'on oxyde ensuite le produit de la réaction, on obtient une petite quantité d'acide prehnitique fusible à 168°, le produit principal de la réaction étant constitué par l'acide mésitylénique.

La seconde des deux hypothèses énoncées plus haut est donc conforme à la réalité. On remarquera cependant que le mésitylène brut fournit environ 10 0/0 d'acide prehnitique, tandis qu'on n'en obtient que de faibles quantités à partir du carbure pur.

On pourrait attribuer ces différences à l'existence d'une certaine quantité d'hémellithène dans le mésitylène provenant de la condensation de l'acétone. Mais, d'après M. Lucas, les produits qui accompagnent le mésitylène, et qui bouillent au-dessus de 165°, sont constitués en presque totalité par des carbures non saturés; ces carbures existent dans le mélange dans la proportion de 1/60.

On peut déceler leur existence en traitant une solution sulfo-carbonique du mésitylène brut par le brome. Une quantité notable de ce dernier est absorbée instantanément sans qu'il y ait dégagement d'acide bromhydrique.

Il résulte de ce qui précède que le mésitylène est le seul carbure benzénique saturé qui prenne naissance lorsqu'on traite l'acétone par l'acide sulfurique.

P. FREUNDLER.

Action du chloriodure de phényle sur le mercure-diphényle; préparation du chloriodure de diphényle et d'autres composés analogues; C. WILLGERODT (*D. ch. G.* t. 30, p. 56; 2.1.97). — Le chloriodure de phényle réagit sur le mercure diphényle en donnant naissance à un mélange de plusieurs corps qui sont l'iodosobenzène, le chloromercurate de phényle, un sel double qui répond à la formule $(C^6H^5)_2ICl.CIHgC^6H^5$ et du chlorure de diphenyliodonium $(C^6H^5)_2I.Cl$.

La réaction s'effectue en présence de l'eau, à froid ou mieux au

marie, en employant un léger excès de chloriodure. Lorsque est terminée, on laisse refroidir, et l'on obtient un dépôt de aiguilles blanches fusibles à 200° , qui constituent le sel double $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I} \cdot \text{Cl} \cdot \text{ClHgC}_6\text{H}_5$. Ce sel est peu soluble dans l'eau bouillante ; il précipite pas par le chlorure de platine, mais il donne avec l'azotate de potassium un précipité blanc.

Les eaux-mères de ce sel renferment le *chlorure de diphenylum*, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles ou en prismes, fusibles à 225° . Ce composé se transforme en *iodure de diphenylum* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I} \cdot \text{I}$, lorsqu'on le traite par l'iodure de potassium ; l'iodure est blanc et se décompose en fondant vers 182° .

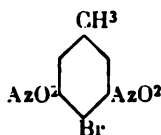
Le *chloroplatinate* $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I} \cdot \text{Cl}]^2 \cdot \text{PtCl}_2$ se présente sous forme de poudre cristalline orangée qui fond en se décomposant à 198° .

Le chloromercurate de phényle fond à $250\text{-}251^{\circ}$.

Si l'on traite le mercure-diéthyle par le chloro-iodure de phényle en présence d'eau, la réaction s'effectue violemment avec production de lumière, et l'on obtient une petite quantité d'un sel qui cristallise en paillettes fusibles à $193\text{-}194^{\circ}$, solubles dans l'alcool.

P. FREUNDLER.

Sur le para-bromo-méta-dinitrotoluène et sur quelques-uns de ses dérivés; C. Loring JACKSON et Martin H. ITTNER *z. chem. Journ.*, t. 19, p. 1 ; 12.1.97). — Le p-bromo-m.-dinitrotoluène



employé dans ces recherches, a été préparé à partir de l'acétyltoluidine 1.4. Celle-ci est transformée d'abord en dinitrotoluidine 5.1.4, par le procédé de MM. Beilstein et Kühlberg (*Ann. Chem.*, 188, p. 342) avec la seule modification que la dinitroacétyltoluidine a été saponifiée au moyen de l'acide sulfurique bouillant (= 1,44). Rendement 70 0/0.

On traite ensuite la dinitrotoluidine dissoute dans de l'acide omhydrique concentré ($d = 1.4$) par de petites quantités de nitrate de sodium ; on laisse reposer pendant deux jours, puis on chauffe pour achever la réaction.

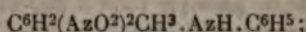
Pour purifier le produit, on le chauffe avec de l'acide azotique densité 1.36 ; les impuretés sont complètement oxydées, tandis

que le bromodinitrotoluène n'est pas attaqué. On précipite ensuite par l'eau, et l'on fait cristalliser dans l'alcool.

Le bromodinitrotoluène cristallise en prismes tricliniques blancs ou en aiguilles aplaties, fusibles à 118°, presque insolubles dans l'eau et dans la ligroïne, solubles dans les autres dissolvants organiques et dans l'acide azotique. L'ammoniaque bouillante le transforme en dinitrotoluidine, et la soude et le carbonate de soude en dinitrocrésol. L'éthylate de sodium se combine avec lui en donnant naissance à une matière bleue, très instable.

Le bromodinitrotoluène peut être chauffé sans altération pendant plusieurs heures, à 200°, avec un excès de brome. On l'a préparé aussi en nitrant le p.-bromo-méta-nitrotoluène fusible à 118°.

L'aniline réagit à chaud sur le bromodinitrotoluène en donnant naissance au p.-anilido m.-dinitrotoluène

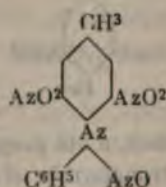


ce dernier cristallise dans un mélange d'alcool et de benzène, en aiguilles orangées, fusibles à 169°, presque insolubles dans l'eau, dans la ligroïne, solubles dans les autres dissolvants organiques et dans l'acide sulfurique concentré.

L'acide azotique le transforme en un dérivé nitré jaune, et l'éthylate de sodium en un produit verdâtre.

Le chlorhydrate d'aniline ne réagit pas sur le dinitrotoluidine même à chaud.

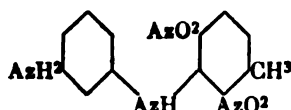
Le nitrosoanilidodinitrotoluène



s'obtient en traitant par le nitrite de sodium à froid un mélange d'anilidodinitrotoluène (5 gr.), de benzène (5 cc.) et d'acide chlorhydrique (50 cc.). Il se présente sous forme de lamelles rhombiques, qui fondent à 123° en se décomposant. La décomposition commence déjà à 100°. Ce dérivé nitrosé est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans la plupart des dissolvants organiques. Il ne se combine pas à l'éthylate de sodium.

L'éther malonique sodé ne réagit pas sur le bromodinitrotoluène, même à chaud, en présence d'alcool éthylique ou d'alcool amylique.

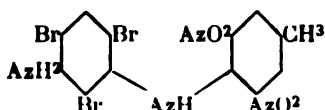
-phénylènediamine agit violemment sur le bromodinitro- en modérant la réaction, au moyen d'alcool, on obtient un blanc qu'on dissout dans l'acide chlorhydrique, qu'on repré- le carbonate de soude et qu'on fait cristalliser dans un de benzine et d'alcool. Ce composé est constitué par de *p*-tolyl-amidophénylamine



ise en prismes rougeâtres doués de reflets verts, qui fon- 85° et sont solubles dans les acides minéraux et dans la es dissolvants, à l'exception de l'eau et de la ligroïne. Les uillants le décomposent. L'éthylate de sodium le trans- un produit d'addition verdâtre.

itrotolylamidophénylamine ne réagit pas avec une nou- écule de bromodinitrotoluène; il est également impossible enir un dérivé acétylé, ou de remplacer le groupement un atome de brome.

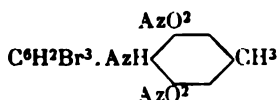
le brome la transforme en *tribromo-amidophényl-dinitro-* ne



ri cristallise dans le benzène en tables rhombiques bru- isibles à 222°; elle est insoluble dans l'eau et peu soluble cool, dans la ligroïne et dans l'acide acétique; mais elle se acilement dans les autres dissolvants organiques et dans s minéraux.

e azotique fumant la transforme en un dérivé nitré jaune, e dans l'eau, soluble dans l'acide sulfurique concentré. Les e résinifient, et l'alcool sodé s'unit avec elle en donnant it d'addition violet.

bromanilodinitrotoluène



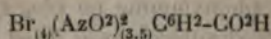
en traitant l'anilodinitrotoluène par du brome, et en

faisant cristalliser le produit dans du benzène bouillant. Il se présente sous forme de tables rhombiques, jaunâtres, fusibles à 238°, solubles dans le chloroforme, dans le sulfure de carbone, dans le benzène et dans l'acétone, peu solubles dans l'éther et dans l'acide acétique, insolubles dans l'alcool froid, dans l'eau et dans les acides minéraux à l'exception de l'acide azotique fumant. La soude est sans action sur lui.

Si l'on précipite par l'eau la dissolution du tribromoanilodinitrotoluène dans l'acide nitrique, on obtient un composé orange amorphe, qu'il a été impossible de purifier. Cette substance réagit sur l'aniline sans donner naissance à un produit bien défini.

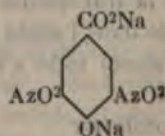
P. FREUNDLER.

Sur l'acide parabromométadinitrobenzoïque; C. Loring JAKSON et Martin H. ITTNER (*Am. chem. Journ.*, t. 49, p. 12, 12.1.97). — L'acide *p*-bromo *m*-dinitrobenzoïque



prend naissance en petite quantité lorsqu'on chauffe en tube scellé un mélange de *p*-bromo *m*-dinitrotoluène et d'acide azotique concentré. Mais on obtient de meilleurs rendements en chauffant pendant huit heures le bromodinitrotoluène avec un excès de bichromate de potasse et de l'acide sulfurique dilué de son volume d'eau. L'acide se dépose par refroidissement, sous forme de lamelles rhombiques ou de prismes monocliniques fusibles à 181°, solubles dans la plupart des dissolvants organiques, peu solubles dans la ligroïne et dans l'eau et insolubles dans les acides minéraux à l'exception de l'acide sulfurique concentré bouillant.

L'acide bromodinitrobenzoïque se dissout dans le carbonate de soude en formant un *sel de sodium*; si on laisse ce dernier en contact avec de la soude caustique, on le transforme en *oxydinitrobenzoate de sodium*



fusible à 245°. La même transformation s'effectue rapidement à chaud, en présence de soude caustique ou même de carbonate de sodium. Avec un excès d'ammoniaque concentrée, on obtient du *chrysanisate d'ammonium* fusible à 259°; l'éthylate de sodium donne une coloration pourpre très intense.

Le sel de sodium $C^6H^7Br(AzO^2)^2.CO^2Na + 4H^2O$ cristallise dans l'eau en fines aiguilles d'un jaune pâle, qui sont décomposées par l'eau bouillante et surtout par les alcalis, avec formation d'oxydinitrobenzoate et de bromure de sodium.

Le sel d'argent $C^6H^7Br(AzO^2)^2.CO^2Ag$ s'obtient en précipitant une solution diluée du sel ammoniacal par de l'azotate d'argent. Fines aiguilles grisâtres, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

Le sel de sodium donne, avec le chlorure ferrique et avec l'acétate de plomb, un précipité blanc soluble dans l'eau chaude, et avec le sulfate de cuivre, un précipité vert clair.

L'acide bromodinitrobenzoïque peut être éthérifié facilement au moyen de l'alcool et du gaz chlorhydrique.

L'éther éthylique $C^6H^7Br(AzO^2)^2.CO^2C^2H^5$ cristallise en fines aiguilles fusibles à 105° , presque insolubles dans l'eau et dans la ligroïne, solubles dans les autres dissolvants organiques. L'alcool bouillant le saponifie peu à peu. L'éthylate de sodium colore sa solution en rose éosine.

L'acide bromodinitrobenzoïque a pu être préparé en chauffant à l'ébullition une solution d'acide chrysanique dans de l'acide bromhydrique, de densité 1,4, en ajoutant de temps en temps de petites quantités de nitrite de sodium et en précipitant ensuite par l'eau. Mais les rendements sont très mauvais.

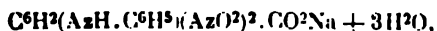
En chauffant l'acide bromodinitrobenzoïque avec de l'aniline, on obtient de l'acide *p*-anilidodinitrobenzoïque qu'on purifie par des cristallisations dans un mélange d'alcool et de benzène.

L'acide anilidodinitrobenzoïque cristallise en aiguilles prismatiques orangées, fusibles à 239° , insolubles dans l'eau et dans les acides, peu solubles dans la ligroïne et dans le sulfure de carbone, très solubles dans les autres dissolvants organiques, dans l'acide sulfurique concentré et dans les alcalis.

Ces dernières solutions ont une couleur pourpre qui passe rapidement au vert. Il en est de même avec l'éthylate de sodium.

L'acide azotique transforme l'acide anilidodinitrobenzoïque en un dérivé nitré, tandis que la soude bouillante le décompose en aniline et en acide oxydinitrobenzoïque.

L'anilidodinitrobenzoate de sodium



cristallise en aiguilles orangées, solubles dans l'eau, qui deviennent anhydres dans le vide.

Le sel de calcium renferme 7 molécules d'eau de cristallisation,

dont il perd 2 molécules dans le vide sec. Il se présente sous la forme d'aiguilles rouges très solubles dans l'eau.

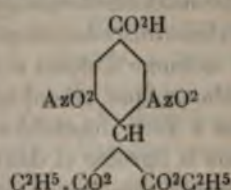
Le sel de sodium donne, avec l'azotate d'argent, un précipité d'aiguilles orangées, insolubles dans l'eau; avec le sulfate de cuivre, un précipité jaune, peu soluble dans l'eau bouillante; le chlorure ferrique et celui de manganèse, précipité d'aiguilles orangées, peu solubles dans l'eau; avec les chlorures de manganèse, de baryum, de strontium, de cadmium et de zinc, précipités jaunes orangés, solubles dans l'eau bouillante; avec le sulfate de magnésium, pas de précipité immédiat, mais dépôt d'aiguilles rouges, très solubles dans l'eau froide.

Les éthers de l'acide anilidodinitrobenzoïque s'obtiennent facilement au moyen de l'alcool et du gaz chlorhydrique.

L'éther éthylique $C^6H^2(AzHC^6H^5).(AzO^2)^2.CO^2C^2H^5$ cristallise en lames ou en prismes clinorhombiques, orangés, qui fondent à 176° ; il est soluble dans tous les dissolvants organiques et insoluble dans l'eau, dans les acides et dans les alcalis qui le saponifient à chaud. L'éthylate de sodium le colore en rouge vineux.

L'acide anilidodinitrobenzoïque reste inaltéré lorsqu'on traite sa solution benzénique par l'acide chlorhydrique dilué et par le chlorure de sodium.

En traitant cet acide par de l'alcool et de l'éther malonique (2 mol.) à froid, on obtient le dérivé sodé de l'éther acide



sous forme d'un précipité cristallin qu'on décompose par l'acide sulfurique dilué. L'éther acide lui-même cristallise dans l'eau en prismes bleus, fusibles à 176° , insolubles dans l'eau et dans le ligroïne, solubles dans les autres dissolvants organiques. Il se comporte comme un acide bibasique et se dissout dans les acides et dans les carbonates alcalins avec une coloration rouge foncée.

En traitant une solution de l'éther acide (1 mol.) dans de l'ammoniaque (2 mol.) par de l'azotate d'argent, on obtient un précipité grisâtre, insoluble dans l'eau, qui se décompose vers 176° et qui répond à la formule $C^6H^2CAg(CO^2C^2H^5)^2(AzO^2)^2.CO^2AzH$. Ce sel se présente quelquefois sous forme de cristaux blancs. Il est peu soluble dans l'ammoniaque.

qu'on traite l'acide bromodinitrobenzoïque par la *pyridine*, on obtient un précipité blanc qui se redissout presque immédiatement pour se déposer ensuite sous forme d'une poudre jaune. En opérant en solution alcaline, le précipité est constitué par des aiguilles blanches et répond sensiblement à la formule $\text{r(AzO}^2\text{)}^2\text{.CO}^2\text{H.C}^6\text{H}^3\text{Az}$. Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais il se dissocie très facilement, aussi est-il coloré en pourpre par l'éthylate de sodium.

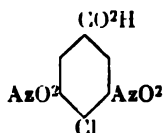
Les eaux-mères de ce sel renferment un produit jaune, peu soluble, qui fond en se décomposant vers 210° et qui se transforme peu en acide oxydinitrobenzoïque en perdant du brome, lorsque l'on fait cristalliser dans de l'alcool ou qu'on le traite par l'acide chlorhydrique dilué.

Le produit jaune primitif est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool et insoluble dans le benzène et dans l'éther. Les alcalis le décomposent en mettant en liberté de la pyridine, et l'azotate d'ammonium précipite de sa solution neutre un sel rouge; en solution aqueuse on obtient du bromure d'argent. Les auteurs attribuent à ce produit la formule $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br. (AzO}^2\text{)}^2\text{.CO}^2\text{H.2C}^6\text{H}^3\text{Az}$.

Le point de fusion de l'acide oxydinitrobenzoïque indiqué par Szwoski est de $235\text{--}236^\circ$; l'acide pur fond en réalité à $245\text{--}246^\circ$.

En chauffant l'acide bromodinitrobenzoïque avec de l'acide chlorhydrique à 11 0/0, en tube scellé à 200° pendant cinq heures, on obtient un mélange d'acide oxydinitrobenzoïque, de bromobenzène 1.2.6 et de dinitrophénol 1.2.6 fusible à 62° .

Acide chlorodinitrobenzoïque



On l'obtient en traitant l'acide chrysanthémique par l'acide chlorhydrique et par le nitrite de sodium et en chauffant le mélange avec une solution de chlorure cuivreux dans de l'acide chlorhydrique dilué. On précipite ensuite par l'eau et l'on fait recristalliser le produit dans de l'alcool et dans du benzène.

L'acide chlorodinitrobenzoïque cristallise en prismes blancs, fond à 160° , presque insolubles dans la ligroïne, solubles dans les dissolvants organiques. Il est insoluble dans l'eau et dans

les acides, mais il se dissout facilement dans les alcalis et dans les carbonates alcalins. L'aniline le transforme en acide anilidodinitrobenzoïque, et l'ammoniaque aqueuse en acide chrysanthémique, l'éthylate de sodium colore sa solution en rouge pourpre.

P. FREUNDLER.

Sur l'acide para-isobutylphénoxyacétique; W. P. BRADLEY et F. KNIFFEN (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 70; 12.1.97). — L'acide *p*-isobutylphénoxy-acétique $C^4H^9.C^6H^4.O.CH^2.CO^2H$ a été préparé par la méthode indiquée par M. Fritsche (*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. 20, p. 269). — On dissout 10 parties de *p*-isobutylphénol dans une solution aqueuse de soude caustique (3 parties) on y ajoute 19 parties d'acide chloracétique dissous dans 8 parties de soude, et l'on chauffe le tout pendant deux heures. Après refroidissement, on neutralise par l'acide sulfurique, on sépare la couche aqueuse qui renferme du sulfate de sodium, puis on ajoute un excès de carbonate de soude et on enlève le phénol qui n'a pas réagi avec de l'éther. On sursature ensuite par l'acide sulfurique et l'on extrait l'acide isobutylphénoxy-acétique au moyen de l'éther.

L'acide isobutylphénoxy-acétique cristallise dans la ligroïne en aiguilles insolubles dans l'eau, solubles dans les dissolvants organiques, qui fondent vers $86^{\circ},5$ et qui sont douées d'une odeur assez agréable.

Les sels de cet acide sont tous solubles dans l'eau à l'exception des sels de mercure et de fer. Celui d'ammonium se décompose lorsqu'on fait bouillir sa dissolution.

Le sel de baryum $(C^4H^9.C^6H^4.OCH^2.CO^2)^2Ba + 4,25 H^2O$, se obtient en traitant l'acide libre par le carbonate de baryum. Il cristallise en aiguilles blanches qui perdent une demi-molécule d'eau à 110° . 46 parties de sel se dissolvent dans 10.000 parties d'eau à 15° .

Le sel de magnésium $(C^4H^9.C^6H^4.OCH^2.CO^2)Mg + 5,5 H^2O$, se prépare en traitant une solution du sel de baryum par le sulfate de magnésium. Il se présente sous forme d'aiguilles qui perdent lentement leur eau sur l'acide sulfurique, dans le vide. 13 parties de sel hydraté se dissolvent dans 10.000 parties d'eau à 20° . Le sel anhydre est hygroscopique.

L'acide isobutylphénoxyacétique s'émulsifie spontanément lorsqu'on le dissout dans de l'alcool.

L'éther méthylique est un liquide visqueux doué d'une odeur piquante, qui ne se solidifie pas à -10° .

En traitant cet éther par de l'ammoniaque concentrée, on obtient l'amide $C^6H^9.C^6H^4.OCH^3.CO^2AzH^3$, qui cristallise dans l'alcool en lamelles blanches, fusibles à 134° , insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans les dissolvants organiques.

L'anilide $C^6H^9.C^6H^4.OCH^3.CO^2AzH.C^6H^5$ prend naissance lorsqu'on chauffe deux parties d'acide avec deux parties d'aniline à 150° pendant une heure; on précipite ensuite par l'eau. Elle cristallise en aiguilles fusibles à 97° , insolubles dans l'eau, solubles dans les dissolvants organiques.

La métanitranilide $C^6H^9.C^6H^4.OCH^3.CO.AzH.C^6H^4.AzO^2$, s'obtient d'une façon analogue. Elle se présente sous forme d'aiguilles lamellaires, fusibles vers $136-139^\circ$, et possède les mêmes propriétés que l'anilide.

En traitant l'anilide par l'acide azotique fumant, refroidi à 0° , on la transforme en un dérivé tétranitré, $C^{13}H^{18}Az^5O^{10}$, qui cristallise en lamelles jaune foncé, fusibles vers $135-140^\circ$, et qui est assez soluble dans le chloroforme, dans le benzène et dans l'acétone.

Lorsqu'on chauffe ce composé avec de la potasse alcoolique, on le dédouble en acide dinitro-isobutylphénoxy-acétique et en o-p-dinitraniline. La nitration a donc porté également sur les deux noyaux.

Si l'on cherche à nitrer directement l'acide, on n'obtient que des produits gommeux.

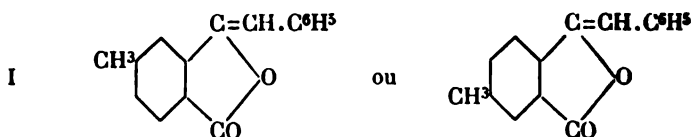
L'o-toluide $C^6H^9.C^6H^4.OCH^3.CO.AzH.C^6H^7$, cristallise dans la ligroïne, en aiguilles blanches, fusibles à 91° , qui sont solubles dans la plupart des dissolvants organiques et insolubles dans l'eau.

La p-toluide, fond à 122° ; elle se présente sous forme de masses cristallines indistinctes et possède les mêmes propriétés que le dérivé ortho.

La phénylhydrazide $C^6H^9.C^6H^4.OCH^3.COAzH.AzHC^6H^5$, s'obtient en chauffant à 140° pendant quatre heures un mélange d'éther méthylique et de phénylhydrazine. Elle cristallise dans l'acide acétique en aiguilles fusibles à $171^\circ,5$, solubles dans les dissolvants organiques usuels à l'exception de la ligroïne. P. FREUNDLER.

Sur l'acide α -méthylphtalique; Oscar BLANK (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2376; 26.10.96). — L'anhydride α -méthylphtalique, en réagissant sur l'acide phénylacétique doit donner théoriquement

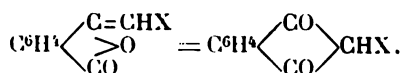
naissance à deux méthylbenzylidènephthalides isomères :



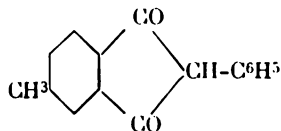
Cette réaction, exécutée en présence d'acétate de sodium fournit un corps facilement soluble dans l'alcool chaud et fusible à nettement, entre 90 et 105°. C'est un mélange des deux isomères.

Méthylbenzénylphthalide $C^{10}H^{12}O^2$. — Par cristallisations successives dans l'alcool, on obtient des aiguilles blanches, fondant nettement à 138°; mais l'auteur n'a pu, dans les eaux-mères, isoler un produit unique bien défini. Il est donc probable que, dans ces circonstances, l'isomère à point de fusion inférieur ne se forme qu'en petite quantité. On ne sait d'ailleurs pas davantage à laquelle des formules I et II correspond le corps fusible à 138°.

Méthylphényldicétohydrindène $CH^3.C^6H^3.(CO)^2CH.C^6H^5$. D'après S. Gabriel et Neumann (*D. ch. G.*, t. 26, p. 951), les dérivés phthalidiques se transforment en dicétohydrindènes sous l'influence de l'alcoolate de sodium :



Les deux isomères de la méthylbenzylphthalide devaient obéir à cette réaction et fournir l'un et l'autre une combinaison de la même forme :

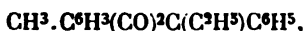


C'est ce que l'expérience vérifie. L'opération, conduite en solution d'alcool méthylique, permet d'isoler des aiguilles blanches fusibles à 131°, solubles dans le benzène et l'éther acétique, et de formule $C^{16}H^{12}O^2$.

Diméthylphényldicétohydrindène $CH^3.C^6H^3(CO)^2C(CH^3)_2C^6H^5$. L'hydrindène précédent, dissous dans l'alcool méthylique et traité à 100° par l'iode de méthyle, en présence de méthylate de

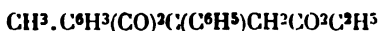
m, donne le corps diméthylé correspondant, en feuillets incolores, fusibles à 123°, 5.

l'éthylméthylphényldicétohydrindène



ible à 91-93°, s'obtient de façon analogue, tandis que le chlorure benzyle, dans les mêmes conditions, donne naissance au *benzylméthylphényldicétohydrindène* $\text{CH}_3 \cdot \text{C}^6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{C}(\text{C}^2\text{H}_7)\text{C}^6\text{H}_5$, ible à 120-121°.

l'éther méthylphényldicétohydrindénacétique



d à 95-96° et se prépare, d'après le même procédé, à l'aide de l'éther chloracétique.

l'isométhylphényldicétohydrindène $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}^6\text{H}_3 \cdot (\text{CO})_2\text{C}(\text{C}^6\text{H}_5)]_2$.

On l'obtient dans la purification du méthylphényldicétohydrindène, après une longue ébullition avec l'alcool, ou mieux par oxydation. L'oxydation, opérée à l'aide de nitrite de sodium et d'acide azotique étendu, fournit un corps d'une purification difficile; d'autre part, l'emploi de ferricyanure de potassium et d'eau oxygénée en solution alcaline conduit à de mauvais rendements. Le meilleur procédé consiste à bromer le dérivé hydrindénique, puis à le traiter par l'alcool. On obtient alors des aiguilles blanches, fondant à 209-211° et correspondant à la formule $(\text{C}^{16}\text{H}^{11}\text{O})_2$.

Le corps bromé $\text{CH}_3 \cdot \text{C}^6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{C} \cdot \text{Br} \cdot \text{C}^6\text{H}_5$ *méthylphénylbromocétohydrindène* s'obtient par action directe. Il fond à 76-77°. Un excès d'aniline le transforme en *anilidométhylphényldicétohydrindène* $\text{CH}_3 \cdot \text{C}^6\text{H}_3 \cdot (\text{CO})_2\text{C}(\text{C}^6\text{H}_5) \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}_5$, fusible à 169°. Enfin, le méthylphényldicétohydrindène forme avec l'hydroxylamine une dioxime, cristallisée en lamelles blanches, fusibles avec décomposition à 204°.

H. COPAUX.

Sur les acides durénecarboniques; V. MEYER et L. WOHLER *Ch. G.*, t. 29, p. 2569; 9.11.96). — En présence des résultats radioactifs et inexacts concernant les propriétés des acides durénecarboniques, les auteurs ont repris leur étude.

L'acide isodurénecarbonique, décrit par Claus comme liquide, cristallise parfaitement et fond à 164°. Comme on pouvait le prévoir d'après la théorie, il ne donne pas d'éthers selon le procédé de Fischer (*D. ch. G.*, t. 28, p. 2774 : ébullition pendant trois heures au réfrigérant à reflux avec l'alcool contenant 30,0 d'acide hydrique).

L'acide dérivé du prehnitène est également solide et fond à 163°. Par la méthode de Fischer, il se convertit quantitativement en éther et cette différence capitale permet de le caractériser et de le séparer de son isomère malgré la similitude de points de fusion.

Quant à l'acide dérivé du durène solide, il fond à 176°,5 et ne donne pas d'éther par le procédé de E. Fischer.

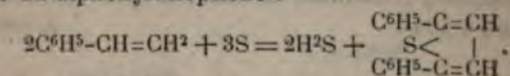
Lorsque l'on prépare l'acide durénecarbonique par le chlorure de carbamyle ClCOAzH_2 sur le durène en présence du chlorure d'aluminium, on a uniquement l'acide durénecarbonique, si l'on opère avec une faible quantité de chlorure d'aluminium, tandis qu'un excès de ce réactif provoque une transposition moléculaire et la formation simultanée d'acide prehniténecarbonique. Toutefois, au point de vue du rendement, il est encore plus avantageux d'employer un excès de chlorure, la séparation de ces deux acides étant facile et complète par l'éthérification.

L'éther méthylique de l'acide durénecarbonique peut être obtenu en chauffant à l'ébullition l'acide avec six fois son poids d'alcool méthylique dans un courant de gaz chlorhydrique. Il fond à 58° après cristallisation dans l'alcool.

O. SAINT-PIERRE.

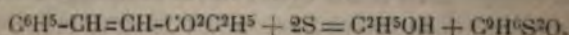
Sur l'action du soufre sur les combinaisons organiques saturées et sur le disulfure de l'acide thiobenzoylthioactinique; E. BAUMANN et E. FROMM (*D. ch. G.*, t. 30, p. 111, 13.1.97). — Les auteurs ont montré dans une précédente communication que lorsqu'on chauffe un carbure aromatique non saturé avec du soufre, on obtient des dérivés du thiophène (Baumann et Klett, *D. ch. G.*, t. 24, p. 3308; Baumann et Fromm, *ibid.*, t. 25, p. 1633).

Ainsi, lorsqu'on chauffe un mélange de styrolène et de soufre, il se forme du diphenylthiophène :



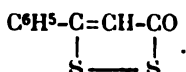
On peut remplacer le styrolène par l'acide cinnamique ; il se dégage alors de l'acide carbonique, car les acides diphenylthiophénecarboniques ne sont pas stables à la température à laquelle l'on opère.

On arrive à un résultat tout différent lorsqu'on chauffe pendant huit à dix heures, à 250-260°, un mélange de cinnamate d'éthyle (2 p.) et de soufre (1 p.). Il se dégage de l'alcool, et le produit de la réaction répond à la formule $\text{C}^6\text{H}_5\text{S}_2\text{O}$:

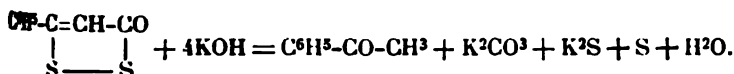


Il cristallise dans l'acétone en tables jaunes, fusibles à 117°, solubles dans le benzène, dans l'éther et dans l'acétone, peu solubles dans l'alcool froid et insolubles dans l'eau.

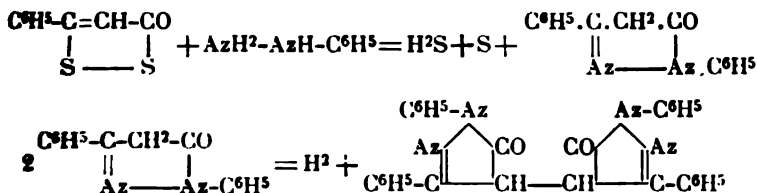
Les auteurs attribuent à ce composé la constitution d'un anhydride de l'acide thiobenzoylthioacétique :



En effet, lorsqu'on chauffe ce disulfure avec de la potasse, on le dédouble en acétophénone, en soufre et en acide sulfhydrique :



En traitant ce même disulfure par la phénylhydrazine vers 130-180°, on le transforme dans la bis-diphénylpyrazolone, décrite par MM. Knorr et Klotz (*D. ch. G.*, t. 20, p. 2548). :



Cette dernière réaction démontre d'une façon rigoureuse l'exactitude de la constitution proposée par MM. Baumann et Fromm.

Dans l'action du soufre sur le cinnamate d'éthyle, il se forme, outre l'acide thiobenzoylthioacétique, de petites quantités de thioacétophénone, d'hydrocinnamate d'éthyle et de diphénylthiophène fusible à 119°.

P. FREUNDLER.

Sur la thiobenzophénone; L. GATTERMANN et H. SCHULZE
D. ch. G., t. 29, p. 2944; 11.1.97). — Dans une première communication sur les thiocétone aromatiques (*Bull.*, t. 16, p. 290), les auteurs ont dit qu'en chauffant la benzophénone en solution dans le benzène avec le pentasulfure de phosphore, il se formait de la thiobenzophénone qui est colorée en bleu intense comme les thiocétone déjà décrites; les auteurs qui n'avaient pas pu jusque-là obtenir absolument pure, y sont arrivés en faisant réagir le sulfure de potassium en solution alcoolique sur le chlorure de la benzophénone, qu'on obtient lui-même en chauffant pendant quatre heures

au bain d'huile à 220-240°, 12 gr. de benzophénone et 20 gr. de pentachlorure de phosphore et en distillant le produit de la réaction dans le vide; le chlorure distille à 193° sous une pression de 30 millimètres.

On ajoute à 1 gramme du chlorure 4^{cc},5 de solution alcoolique de sulfure de potassium ($1^{cc} = 0^{gr},1124$ de sulfure de potassium); au bout de quelques minutes, le mélange s'échauffe, puis il entre en ébullition en se colorant en bleu intense et laissant déposer du chlorure de potassium.

La thiobenzophénone retirée du produit de la réaction distille à 174°, sous une pression de 14 millimètres, sous la forme d'une huile colorée en bleu foncé qui se concrète bientôt en aiguilles bleues; elle fond déjà à la température de la main et ne peut être conservée qu'en présence d'acide carbonique et à l'abri de la lumière. Un échantillon ainsi conservé montrait, après une année, la même belle coloration bleue qu'il avait au début.

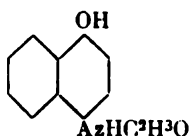
L'analyse assigne à ce dérivé la formule $C^{10}H^5.CS.C^6H^5$. Chauffée avec la potasse alcoolique, la thiobenzophénone se transforme rapidement, en se décolorant, en benzophénone, réaction qui s'accomplit d'elle-même par une longue exposition à l'air. Elle fournit avec l'hydroxylamine la benzophénone-oxime et chauffée avec la poudre de cuivre, elle se transforme quantitativement en tétraphényléthylène.

D'autres chlorures cétoniques réagissent avec le sulfure de potassium pour donner des thiocétones colorées en bleu, mais la préparation des thiocétones pures est toujours entourée de difficultés.

F. REVERDIN.

Sur le naphtacétol; O. N. WITT et J. DEDICHEN (*D. ch. G. t.* 29, p. 2945; 11.1.97). — Les matières colorantes azoïques ne sulfonées ont pris depuis quelque temps de l'importance par le fait qu'on a trouvé dans leur production sur la fibre elle-même un moyen commode d'obtenir des teintures d'une grande solidité; on sait d'autre part que les dérivés o.-azoïques de l' α -naphtol se distinguent par leur beauté, en sorte que les recherches faites pour produire directement des matières colorantes o.-azoïques non sulfonées dérivées de l' α -naphtol présentent une certaine importance au point de vue de leurs applications industrielles. Il faut, pour produire ces matières colorantes, que la position para de l' α -naphtol soit occupée par un groupe indifférent et les auteurs, au lieu d'employer dans ce but les halogènes, ont eu l'idée de partir du p.-amido- α -naphtol dans lequel ils introduisent, dans le groupe amido, le

résidu de l'acide acétique. Ils obtiennent ainsi le *p*-acétamido- α -naphthol (p.-oxy- α -acétanaphtalide)



qu'ils désignent par le nom de *naphtacétol*.

Les matières colorantes azoïques qui en dérivent non seulement renferment le groupe azoïque en position ortho relativement à l'hydroxyle, mais sont en outre des dérivés azoïques du p.-amidonaphthol et constituent les représentants d'un nouveau groupe de dérivés azoïques qui, de même que les dérivés azoïques de la pyrocatechine, de l'hydroquinone et de la β -naphtholhydroquinone, montrent l'inexactitude de la règle de Griess.

Pour préparer le naphtacétol, on mélange intimement 100 gr. de chlorhydrate de p.-amidonaphthol bien sec avec 50 grammes d'acétate de soude déshydraté et en poudre fine; on ajoute à ce mélange 50 grammes d'anhydride acétique et 100 grammes d'acide acétique cristallisable. La bouillie ainsi obtenue s'échauffe d'elle-même et se liquéfie pour se concréter de nouveau, lorsque la réaction est terminée, en une masse cristalline.

Le naphtacétol, après purification, se présente sous la forme d'aiguilles blanches, fines et molles, solubles dans les véhicules ordinaires et fusibles à 187°. Il cristallise le mieux dans l'alcool; il rappelle par ses propriétés chimiques les deux naphthols; il se dissout très facilement dans les alcalis caustiques et il est également soluble dans le carbonate de soude et dans l'ammoniaque. Il réagit avec la plupart des combinaisons diazoïques; les matières colorantes qui en dérivent ont en général le caractère des dérivés correspondants du β -naphthol, mais elles sont toujours d'une nuance plus bleuâtre; si l'on imprègne du tissu de coton avec une solution sodique de naphtacétol, on peut obtenir ensuite après séchage et par impression avec des solutions de combinaisons diazoïques, des teintures vives et solides au lavage.

Les dérivés diazoïques des bases ci-dessous donnent, avec le naphtacétol et avec le β -naphthol, les nuances suivantes :

	NAPHTACÉTOI.	β-NAPHTOL.
Aniline.....	Rouge-écarlate.	Rouge-orange.
Pseudonmidine.....	Rouge-bleuâtre.	Écarlate-jaunâtre.
α-Naphtylamine.....	Violet-rouge.	Bordeaux.
β-Naphtylamine.....	Bordeaux.	Rouge-bleu.
Benzidine.....	Violet.	Violet-rouge.
Tolidine.....	Violet-bleu.	Violet.
Dianisidine.....	Bleu-indigo.	Violet.

La matière colorante dérivée de l'aniline a été plus spécialement étudiée par les auteurs. On l'obtient avec le rendement théorique en ajoutant à une solution alcoolique de naphtacétol la quantité théorique de chlorure de diazobenzène, puis une solution d'acide de sodium. Elle cristallise le mieux dans la pyridine dans laquelle elle se dépose en longues aiguilles rouges, feutrées, fusibles à 267-268°.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré en rouge carmin de même que le dérivé correspondant du β-naphtol.

Les auteurs n'ont pas réussi à saponifier dans cette matière colorante le groupe acétyle pour arriver à un dérivé azoïque du p-donaphtol.

La facilité avec laquelle elle se dissout dans la lessive de soude alcoolique et la coloration rouge-violet de cette dissolution montrent que la nature phénolique du naphtacétol n'a pas été annihilée par l'introduction du résidu azoïque.

On obtient facilement un *éther méthylique* qui cristallise en aiguilles rouge écarlate, feutrées, fusibles à 218-220°; ce composé est également très stable, n'a pu être saponifié.

Le naphtacétol se combine aussi avec les dérivés diazoniques pour donner des matières colorantes solubles, de couleur plus bleuâtre que celles du β-naphtol.

Les matières colorantes azoïques du naphtacétol se laissent facilement réduire au moyen du chlorure stanneux, mais la réaction avec laquelle se décompose l'amidonaphtacétol, qui doit se faire, a engagé les auteurs à n'en isoler que la quinone correspondante qui cristallise en aiguilles rouge orange et dorées, se décompose vers 220° et possédant la formule $C^{12}H^6AzO^3$. L'hydroquinone correspondante cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles brunes fusibles à 187°.

La quinone ci-dessus devait être, si le groupe azoïque est en position ortho relativement à l'hydroxyle, comme il y avait

eu de le supposer, un dérivé de la β -naphtoquinone; tel est, en effet le cas, car cette quinone réagit facilement en solution acétique avec l'o-phénylènediamine pour donner une *acétylphénonaphteurhodine* $C^{18}H^{13}Az^2O$ qui cristallise en aiguilles jaune citron, ne fondant pas encore à 360° et présentant les propriétés des azines. Ce composé est saponifié avec la plus grande facilité par l'acide chlorhydrique, et le *chlorhydrate de phénonaphteurhodine* obtenu de cette manière cristallise en aiguilles rouge sang. L'eurhodine elle-même est en aiguilles jaune orange, fusibles à 294° ; sa solution dans l'éther est caractérisée par une belle fluorescence verte. Enfin, la quinone en question, que l'on pouvait envisager comme un dérivé acétylé de l'amido- β -naphtoquinone, a pu être saponifiée, soit par la potasse alcoolique, soit par les acides minéraux et transformée en oxynaphtoquinone.

Kehrmann, qui a préparé l'acétamino-1.2-naphtoquinone, avait montré son analogie avec la phénanthrènequinone; les auteurs apportent une nouvelle preuve à cette observation en montrant que, le même que le phénanthrènequinone, l'acétylamidonaphtoquinone, avec le bisulfite de potassium, par addition de quelques gouttes d'alcool, une solution incolore dans laquelle la présence de la quinone intacte, peut être mise en évidence en y ajoutant une solution aqueuse d'o-phénylène-diamine; le mélange se trouble et concrète bientôt en une bouillie cristalline d'acétyleurhodine. On peut encore obtenir cette acétyleurhodine par une réaction, décrite il y a dix ans par l'un des auteurs, réaction qui consiste à oxyder naphtacétol simultanément avec l'o.-diamine en solution alcaline au moyen du ferricyanure de potassium.

Le naphtacétol donne facilement, avec le nitrite de sodium, en présence d'acide chlorhydrique et à froid, un *dérivé nitrosé* $C^{18}H^{10}Az^2O^3$, cristallisant en aiguilles jaune d'or, fusibles à 203° ; donnant, avec les sels métalliques, des colorations caractéristiques.

Les auteurs décrivent les dérivés suivants de l'amidonaphtol qu'ils ont obtenu d'une manière analogue à celle qui a été décrite.

Butyrylamidonaphtol $C^{16}H^{13}AzO^2$. — Aiguilles incolores, fusibles à $160-161^\circ$.

Valérianylamidonaphtol $C^{17}H^{17}AzO^2$. — Cristaux incolores, fusibles à $204-205^\circ$.

Benzoylamidonaphtol $C^{17}H^{13}AzO^2$. — Aiguilles blanches et brillantes, fusibles à $228-229^\circ$.

Ce dernier dérivé peut être aussi obtenu par la méthode de Bau-

mann et Schotten en employant, pour 1 molécule de chlorhydrate d'amidonaphtol, 1 molécule de chlorure de benzoyle.

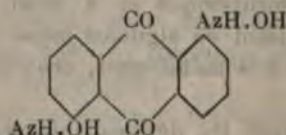
Tous ces composés ressemblent beaucoup, par leurs caractères chimiques et physiques, au naphtacétol. Ils se dissolvent dans les alcalis et fournissent, avec les dérivés diazoïques, des matières colorantes semblables à celles qui dérivent du naphtacétol.

F. REVERDIN.

Sur les dérivés hydroxylaminiques de l'antraquinone.
Rob. E. SCHMIDT et **L. GATTERMANN** (*D. Ch. G.*, t. 29, p. 2934; 11. 1. 97). — Lorsqu'on réduit les nitroantraquinones en dérivés amidés par des réducteurs alcalins on obtient comme produit intermédiaires des substances solubles dans les alcalis avec des colorations vertes à bleues qu'on a supposé être des dérivés hydroxylaminiques des anthraquinones. Cette hypothèse a déjà été en partie confirmée par l'observation que ces produits intermédiaires de réduction se transforment sous l'influence de l'acide sulfurique concentré en amidooxyantraquinones, réaction qui a fait l'objet d'un brevet allemand (Friedr. Bayer et Co, n° 81694, du 24 mai 1893).

Les recherches des auteurs, en confirmant cette manière de voir apportent aussi quelques éclaircissements sur une réaction d'une grande importance technique, celle du sesquioxyde de soufre sur les nitroantraquinones qui donne lieu premièrement à la formation des ces mêmes amidooxyantraquinones qui prennent naissance par transposition des dérivés hydroxylaminiques correspondants.

La 1,5-dihydroxylamine anthraquinone

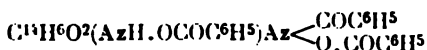


a été obtenue en ajoutant à 20 grammes de dinitroantraquinone en suspension dans un 1/2 litre d'eau une solution de 60 grammes de chlorure stanneux dans 200 centimètres cubes d'eau et 200 gr. de lessive de soude à 34° B°. Le liquide s'échauffe légèrement tandis que le dérivé nitré se dissout en bleu foncé; on étend avec 1 litre d'eau, on filtre et on ajoute 1 litre d'acide chlorhydrique concentré et 1 litre d'eau; la combinaison hydroxylaminique se dépose alors sous la forme d'un précipité rouge-brun qui, après

purification, cristallise dans une solution bouillante de pyridine additionnée d'une petite quantité d'alcool méthylique en aiguilles rouge-brun à reflet métallique vert.

Cette substance est difficilement soluble dans l'acétone et les alcools méthylique et éthylique, elle est soluble dans la pyridine bouillante en rouge-bleuâtre. Elle se dissout dans la lessive de soude en bleu pur et donne par addition d'un excès de soude un sel de sodium en aiguilles bleues et soyeuses. La solution alcaline de protoxyde d'étain la transforme à chaud en 1-5-diamidoanthraquinone.

Son *dérivé dibenzoylé* obtenu en agitant la solution alcaline avec deux molécules de chlorure de benzoyle cristallise dans le chloroforme en aiguilles rouge-grenat, fusibles à 188° correspondant à la formule $C^{14}H^6O^2(AzH.O.COC^6H^5)_2$. En employant un fort excès d'alcali et un excès de chlorure de benzoyle on obtient le *dérivé tribenzoylé*



lequel est plus facilement soluble dans le chloroforme et se dépose en cristaux jaune-orange, fusibles à 228°.

Pour opérer la transposition de la 1.5-dihydroxylamine-anthraquinone, il faut s'en tenir à certaines conditions de température et de concentration de l'acide sulfurique si l'on veut éviter les réactions secondaires. Il se forme dans cette réaction un produit intermédiaire qui n'a pas pu être isolé.

Les auteurs introduisent 10 grammes du dérivé hydroxylaminique dans un mélange de 850 grammes d'acide sulfurique concentré et 150 grammes d'eau, maintenu à 50-60°, puis ils chauffent rapidement à 100-110°; la solution prend d'abord une coloration verte intense par suite de la formation d'un produit intermédiaire, puis lorsque le produit de la réaction devient jaune, on peut considérer l'opération comme terminée.

Il se forme dans cette réaction deux diamidooxyanthraquinones isomères et en petite quantité un troisième dérivé. Les auteurs ont séparé ces trois substances les unes des autres en utilisant leur solubilité différente dans l'acide sulfurique étendu, dans la lessive de soude et dans l'acétone.

Action du sesquioxysde de soufre sur la 1.5 dinitro-anthraquinone. — On a observé depuis longtemps, la formation de matières colorantes en chauffant les mono et dinitro-anthraquinones avec

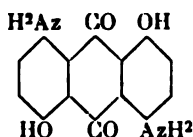
l'acide sulfurique concentré, mais cette réaction compliquée ne donne naissance qu'à des produits sans valeur technique; si, par contre, l'on fait réagir sur la dinitroanthraquinone le sesquioxyde de soufre, c'est-à-dire une solution de soufre dans l'acide sulfurique fumant, par le procédé breveté d'abord par Friedr-Bayer et C^e (brevet français n° 224740 du 5 octobre 1892), la réaction devient nette et l'on obtient des matières colorantes qui ont une grande importance technique; cette réaction a lieu déjà à la température ordinaire et l'on peut constater que lorsqu'on fait réagir le sesquioxyde de soufre sur la dinitro-anthraquinone dans des conditions telles qu'il ne puisse se former de produits secondaires, on obtient comme produit principal les mêmes diamidodioxyanthraquinones qui prennent naissance par transposition de la 1,5-dihydroxylamineanthraquinone; il se forme en outre, en petite quantité, un composé qui paraît être identique au troisième dérivé obtenu dans cette réaction et enfin un nouveau corps renfermant du soufre qui provient probablement de l'action de l'anhydride sulfurique libre qu'on ne peut éviter.

On met en suspension 20 grammes de dinitro-anthraquinone en poudre fine dans 300 grammes d'acide sulfurique monohydraté, puis on y ajoute une solution de 5 grammes de soufre dans 100 grammes d'acide sulfurique fumant à 40 0/0 d'anhydride; la réaction commence immédiatement avec dégagement de chaleur et l'on maintient le mélange à 40-45°; après une demi à une heure, on coule le produit dans 400 parties d'acide sulfurique à 60 B. et l'on ajoute dans ce mélange de l'eau froide jusqu'à ce que la température atteigne 100-110° de manière à saponifier l'éther sulfurique de l'amidooxyanthraquinone qui s'est formé.

Le composé renfermant du soufre, dont il a été question ci-dessus, étant complètement insoluble dans l'acide sulfurique étendu et bouillant, peut être facilement isolé des trois autres dérivés qui ont été séparés les uns des autres de la même manière que ci-dessus et identifiés avec ceux qui avaient été obtenus par transposition de la 1,5-dihydroxylamineanthraquinone.

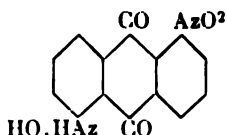
L'analogie est donc complète entre les deux réactions; dans la réaction avec le sesquioxyde de soufre, la dihydroxylamineanthraquinone, qui se forme d'abord, est immédiatement transposée dans la solution sulfurique en amido-oxyanthraquinone. Comme, d'après les recherches de l'un des auteurs ainsi que d'après celles de Bamberger et Wohl, on sait que les dérivés hydroxylaminiques aromatiques se transposent sous l'influence de l'acide sulfurique fumant en dérivés des p.-amidophénols, il paraissait très probable que l'une des di-

ryanthraquinones obtenues devait correspondre à la diamido-rufine. Les auteurs ont, dans le but de constater l'exactitude de la supposition, nitré l'anthrarufine, puis ont réduit le dérivé au moyen du chlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique, ils ont obtenu de cette manière un composé absolument identique à celui des diamido-oxy-anthraquinones qu'ils avaient préparée par la même position et qu'ils désignent par la lettre α . D'après sa formation au moyen de la 1.5-dinitro-anthraquinone, d'une part; du nitro-anthrarufine, d'autre part, ce composé constitue la *1.5-diamido-anthrarufine*.



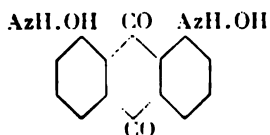
Les auteurs décrivent encore les dérivés hydroxylaminiques de l'anthraquinone suivants :

nitrohydroxylamine-anthraquinone



On l'obtient en réduisant la 1.5-dinitro-anthraquinone au moyen de l'hydroxylamine en solution alcoolique à la température du froid, en éloignant la source de chaleur aussitôt qu'il se produit une vive réaction accompagnée de dégagement d'azote. Ce composé cristallise dans l'acétone en longues aiguilles; sa solution aqueuse de soude est verte et passe au bleu par addition de plus de soude en se réduisant en dérivé dihydroxylaminique.

dihydroxylamine-anthraquinone

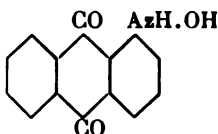


On l'obtient de la même manière que le dérivé correspondant 1.5,

elle s'en distingue par sa solubilité dans l'acétone dans laquelle elle cristallise en feuillets ; sa solution dans la lessive de soude est verte.

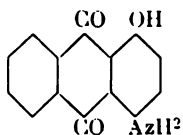
1.8-nitrohydroxylamine-anthraquinone. — Ce dérivé, en jolis cristaux brillants, est facilement soluble dans la pyridine ; il est insoluble dans la lessive de soude étendue, mais, par addition de stannite de soude, il entre en dissolution avec une coloration verte en se transformant en 1.8-dihydroxylamine-anthraquinone.

1-monohydroxylamine-anthraquinone



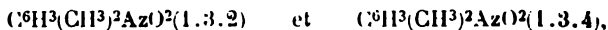
— On l'obtient en réduisant au moyen du stannite de soude la 1-mononitro-anthraquinone en solution dans l'alcool étendu. Elle est facilement soluble dans l'acétone dans laquelle elle se dépose en jolis cristaux rouge brun, solubles dans la lessive de soude verte.

En transposant ce dérivé au moyen de l'acide sulfurique, on obtient, entre autres, une *mono-oxo-mono-amido-anthraquinone*, qui se forme également par l'action du sesquioxyde de soufre sur la mononitro-anthraquinone ; ainsi qu'en chauffant la quinizarine avec de l'ammoniaque ; elle a, par conséquent, la constitution suivante :

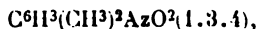


F. REVERDIN.

Sur la préparation de la métaxylydine ($\text{CH}_3.\text{AzH}_2.\text{CH}_3$ 1:2:3) ;
A. MIOLATI et A. LOTTI (*Rendiconti dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 259).
 — Si l'on nitre à 8° du métaxylyène pur, on obtient d'après Nørling à côté d'une grande quantité de binitroxylyène, un mélange des deux nitroxylyènes :



Grewingk pour préparer la métaxylydine contigue, nitre le mononitrométaxylyène :

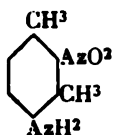


et obtient les deux isomères :

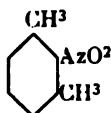


qu'il sépare par cristallisation.

La modification II donne par réduction :

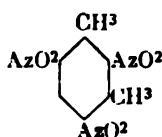


et par élimination d' AzH^2 :

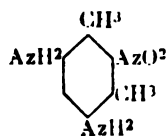
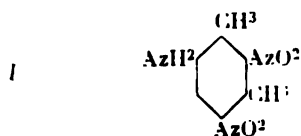


Les auteurs ont trouvé une méthode pratique pour préparer la *métaxylidine vicin*, et qui donne de bons rendements :

Ils transforment le métaxylène par nitration énergique en tri-*nitro-m.-xylène* :



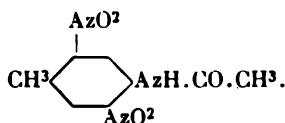
puis par l'action de H^2S le réduisent. Il se forme un mélange de mono et de diamine. On extrait par HCl , puis on précipite la solution acide par une lessive alcaline. La monamine précipite en premier avec une couleur jaune citron, aussitôt que le précipité commence à devenir orangé (couleur de la diamine), on arrête l'opération, on filtre et précipite alors dans la solution filtrée la diamine que l'on fait cristalliser dans l'alcool (rendement 50-60 0/0). Les deux amines possèdent les constitutions :



II

La modification II sert seule à la préparation de la xylidine cherchée. On la dissout dans l'alcool et on fait passer à la température de l'ébullition un courant d'acide nitreux aussi longtemps qu'il se dégage de l'azote. Si la diazotation dure trop longtemps le rendement est mauvais, ainsi : 5 grammes de diamine traités trois quarts d'heure, une demi-heure et deux heures ont donné 2 grammes, 1 gramme et 0^{gr},70 de nitroxyène. Après avoir éliminé la majeure partie de l'alcool, on distille dans un courant de vapeur, on rectifie, puis on réduit par le fer et l'acide acétique on obtient ainsi la métaxylidine distillant à 210-212°.

Les auteurs font encore des essais dans une autre voie : On sait que lorsqu'on nitre les dérivés acidylés de la p.-toluidine, le groupe nitro entre en ortho :

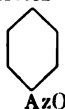
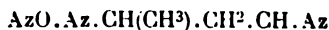


G. F. JAUBERT.

Sur la constitution des dérivés nitrosés des deux éthylidène-anilines secondaires; A. EIBNER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 297; 29.12.96). — L'action de l'aldéhyde acétique sur l'aniline donne naissance à deux éthylidène-anilines secondaires (W. von Miller et Plöchl, *D. ch. G.*, t. 25, p. 2029; t. 27, p. 1299).

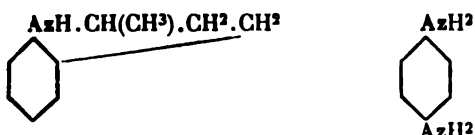
Chacune de ces bases fournit un dérivé nitrosé. Pour obtenir ceux-ci, on dissout la base correspondante dans la quantité calculée d'acide chlorhydrique (2 mol.) et l'on étend d'eau glacée (10 p.). On ajoute ensuite, en refroidissant constamment, 2 molécules de nitrite de sodium. Les dérivés nitrosés se précipitent sous forme de poudres d'un jaune vif qu'on peut faire cristalliser dans un mélange de benzène et d'éther.

Les dérivés nitrosés sont des isomères stéréochimiques comme les bases correspondantes; ils possèdent la constitution suivante :

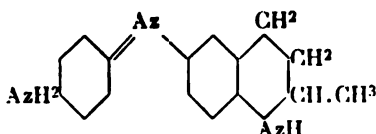


En effet, lorsqu'on les traite par l'étain et par l'acide chlorhy-

concentré, on les dédouble en un mélange de p.-phénylène-
e et de tétrahydroquinaldine



réalité, on obtient de la phénylènediamine et une indamine



sulte de la condensation de la diamine avec la tétrahydro-
dine.

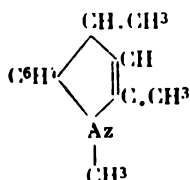
e indamine est colorée en vert par le perchlorure de fer.

1 des dérivés nitrosés, celui qui dérive de la base de
kstein (*loc. cit.*) cristallise en prismes aciculaires jaunes,
s à 161°, solubles dans tous les dissolvants organiques, sauf
l'alcool et dans l'éther.

tre se présente sous forme de prismes quadratiques, fusibles
, solubles dans l'alcool, dans le benzène et dans le chloro-
, peu solubles dans l'éther. On ne peut le transformer que
ifficilement et partiellement dans le dérivé isomérique en le
tant au-dessus de son point de fusion ou en le chauffant avec
de et du benzène pendant quatre heures au bain-marie.

P. FREUNDLER.

les bases qui se forment par l'action des iodures alcoo-
s sur les indols ; G. CIAMICIAN et A. PICCININI (*Rendiconti
incei*, 1896, t. 2, p. 50). — On sait que l'indol et les indols
rés dans le noyau pyrrolique, sont transformés par l'action de
re de méthyle en bases de la formule suivante :

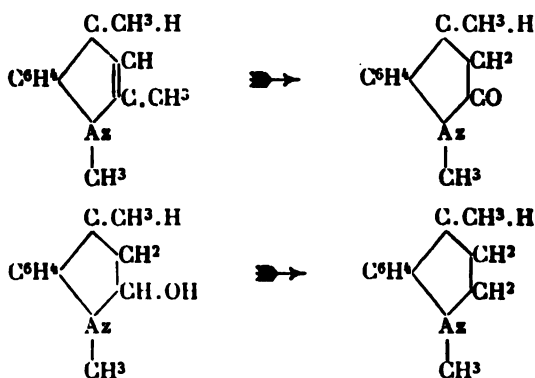


auteurs ont essayé de déterminer la position de la double
C. CHIM., 3^e SÉR., T. XVIII, 1897. — Trav. étrang. 37

liaison. En oxydant la base indolique par le permanganate de potasse en solution alcaline ou par le bichromate de potasse en solution sulfurique, on obtient le même produit oxygéné : $C^{11}H^{13}$ substance volatile avec la vapeur d'eau, qui cristallise dans l'éther de pétrole, et fond à $55-56^{\circ}$. Par réduction avec le sodium et l'alcool elle donne une liqueur dense, faiblement alcaline qui finit par cristalliser et fond alors à $97-98^{\circ}$. Sa composition répond à la formule $C^{11}H^{13}AzO$.

Si l'on chauffe ce produit de réduction avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, en tube fermé à 150° , on obtient triméthylindol $C^{11}H^{13}Az$.

Cette base est donc l'homologue inférieur de la base décrite par Fischer $C^{12}H^{17}Az$. Si l'on admet comme point de départ la formule ci-dessus, on a :



Le produit ultime de ces réactions devait être la n.-méthyltétrahydrolépidine ou la n.-méthyltétrahydroquinaldine, mais la substance obtenue diffère nettement de ces bases par son point d'ébullition. On se trouve donc en présence de la difficulté observée par E. Fischer, Meyer et Ferratini, c'est-à-dire que l'alcal primitif donne une base par réduction qui devait être identique à une n.-méthyltétrahydrodiméthylquinoléine, mais qui en réalité n'est pas. Pour expliquer ce fait Ferratini a invoqué une isomérisation géométrique. Ferratini a obtenu en effet par distillation du chlorhydrate de sa base, avec de la poudre de zinc la α - γ -diméthylquinoléine. Dans le cas particulier les auteurs ne croient pas qu'on puisse admettre cette explication. Si l'on cherche à convertir la base, d'après la méthode de Herzig en un alcaloïde secondaire on voit que le CH^3 relié à l'azote s'élimine et l'on arrive à une base distillant entre $224-230^{\circ}$ et dont le chlorhydrate, par d

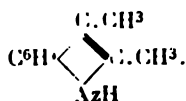
tion sur la poudre de zinc, donne l' α - β -diéthylindol et une base quinoléique.

Les auteurs en étaient arrivés à ce point de leurs recherches quand parut un travail de Brunner (*Monatshette*, t. 17, p. 253) sur la condensation indolique de l'isobutylidène-méthylphénylhydrazine. Brunner obtient par condensation de la méthylphénylhydrazone-isobutyrique avec le chlorure de zinc en solution alcoolique, un composé qui est identique à celui obtenu par les auteurs en traitant le produit d'oxydation de la base de Fischer, par l'alcool et le sodium. Brunner attribue à ces substances les formules suivantes :

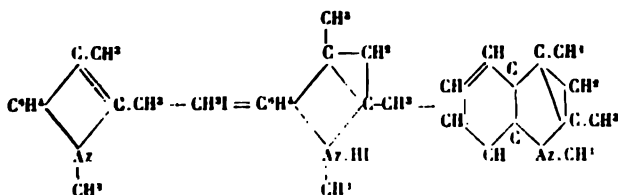


Devant ces nouveaux résultats, il est nécessaire de modifier les formules admises pour représenter les bases qui s'obtiennent par l'action des indols sur les iodures alcooliques. Les auteurs admettent que la soi-disant tétrahydroquinoléine est plutôt un dérivé d'un dihydro-indol ou indoline, mais il reste encore à expliquer la transformation de la triméthylindoline en α - γ -diméthylquinoléine.

La base obtenue par les auteurs, par réduction au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge au lieu d'être une diméthyl-tétrahydroquinoléine, est la triméthylindoline, cette dernière traitée par la méthode de Herzig donne la diméthylindoline correspondante :



Quant à la formation d'un dérivé de la quinoléine, les auteurs l'expliquent par les formules suivantes :



On comprend très bien que dans les réductions et oxydations

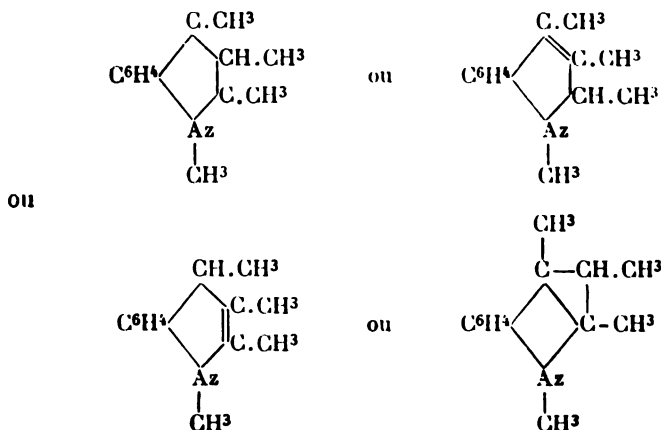
successives, la chaîne triméthylénique puisse s'ouvrir pour des indolines.

G.-F. JAUBERT.

Sur les bases qui se forment par l'action des iodures al liques sur les indols; G. CIAMICIAN et G. BOERIS (*Rendi dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 155). — Les auteurs ont distillé du vide, par portions de 25 grammes, l'iodhydrate de dihydrothylquinoléine. L'huile jaunâtre que l'on obtient est lavée avec l'eau, puis avec de l'acide chlorhydrique à 5 0/0, enfin extrait l'éther et l'éther distillé dans le vide; 150 grammes de iodhy donnent 40 grammes de triméthylindol, dont le picrate est fus à 150°. Les eaux de lavage acides donnent par évaporation un hydrate, qui par distillation avec de la potasse donne une bas tiaire; 150 grammes d'iodhydrate donnent 5 grammes du pi basique bouillant à 120-125°. En traitant cette base par de l'i de méthyle à 100° on obtient un mélange de deux substances l'une est l'iodhydrate de dihydrotriméthylquinoléine, elle est f à 253°; et l'autre l'iodométhylate de triméthyltétrahydroquin qui a été transformé en son chloroplatinate: $(C^{13}H^{17}AzCH_3)_2$ qui fond à 208° en se décomposant.

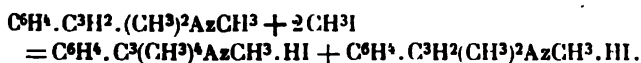
Action de l'iodure d'éthyle sur le triméthylindol. — Dans cas on obtient la base: $C^{13}H^{17}Az.HI$. On chauffe l'indol avec poids égal d'alcool éthylique et deux fois et demi son poids d'i d'éthyle dans un autoclave, à 110° pendant dix heures. Le pi de la réaction est mis à cristalliser dans l'alcool, on obtient ain aiguilles blanches fusibles à 229°.

Le produit de l'action de l'iodure de méthyle devrait pos l'une des constitutions :



Mais d'après les auteurs la constitution de ces nouvelles bases ne peut être expliquée par ces formules.

Par l'action de l'iodure de méthyle sur la dihydrotriméthylquinoléine, on obtient une base pentaméthylénique, mais dans cette réaction il se forme en outre une certaine quantité de l'iodhydrate de l'alcaloïde primitif :



Les auteurs déduisent de ce fait que la base provenant de la tétraméthyldihydroquinoléine aurait dû donner directement par l'action de l'iodure de méthyle et sans formation de produits secondaires, la pentaméthyldihydroquinoléine de Zatti et Ferratini, ce qui n'a pas lieu.

Les auteurs estiment que ces réactions démontrent que dans l'action de l'iodure d'éthyle sur le triméthylindol, ce n'est pas le radical éthylique qui détermine directement la transformation de l'anneau pyrrolique en anneau quinolinique.

Mais les raisons principales qui engagent les auteurs à abandonner les formules de E. Fischer et de Ferratini, viennent des relations que l'on a découvertes entre les bases indoliques et la triméthylindoline.

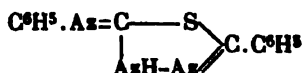
Les auteurs poursuivent leurs recherches. G.-F. JAUBERT.

Sur la benzoyl-4-phényl-4-thiosemicarbazide; W. MARCK-WALD et Aug. BOTT (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2914; 15.12.96). — M. Pulvermacher a montré que l'action du chlorure de benzoyle sur la phényl-4-thiosemicarbazide donne naissance à deux composés dont l'un est neutre et dont l'autre est doté de propriétés acides. Ces deux corps ont été décrits d'une façon incomplète (*D. ch. G.*, t. 27, p. 613).

Pour élucider cette réaction, les auteurs ont traité successivement par les chlorures d'acétyle et de benzoyle la benzoylphénylthiosemicarbazide $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{AzH} \cdot \text{CS} \cdot \text{AzH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$; cette dernière prend naissance lorsqu'on mélange des solutions alcooliques d'isocyanate de phényle et de benzoylhydrazide. Elle cristallise en prismes blancs, fusibles à 162°, solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid.

En traitant cette benzoylphénylthiosemicarbazide par la quantité

équimoléculaire de chlorure d'acétyl, on obtient de la *diphénylimidothiobiazoline*

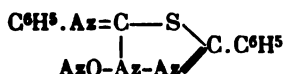


sous forme d'aiguilles blanches, fusibles à 200°, solubles l'alcool.

Cette base forme des sels solubles dans l'alcool, mais peu dans l'eau. Le *chloroplatinate* $(\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{Az}^3\text{S})_2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ est cristallisé.

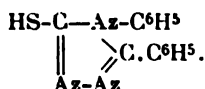
Le *dérivé acétylé* $\text{C}^{16}\text{H}^{13}\text{Az}^3\text{SO}$ s'obtient en chauffant, diphénylimidothiobiazoline, soit la benzoylphénylthiosemicar avec un excès de chlorure d'acétyl. Il fond à 140° et se volatilise facilement dans l'alcool bouillant.

Les vapeurs nitreuses réagissent sur une solution chloroforme de la base en donnant naissance à la *nitrosodiphénylimidobiazoline*



qui cristallise en aiguilles d'un jaune rougeâtre, solubles l'acide acétique.

Lorsqu'on traite la benzoylphénylthiosemicarbazide par léger excès de chlorure de benzoyle, on obtient le *mercaptodiphénylimidobiazol*



Ce composé cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 100°, solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'éther et l'alcool froid. Il se dissout dans la soude diluée en formant un *sodique* qui se dépose à l'état cristallin lorsqu'on ajoute à la solution de la soude concentrée.

Ce mercaptan s'obtient aussi lorsqu'on maintient pendant quelque temps la benzoylphénylthiosemicarbazide au-dessus de son point de fusion.

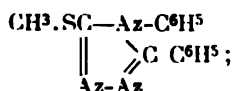
Lorsqu'on le chauffe avec de l'iodure de méthyle et du chloroforme à 100°, pendant une heure, on obtient l'*iodomé* correspondant $\text{C}^{15}\text{H}^{13}\text{Az}^3\text{S} \cdot \text{HI}$, sous forme de cristaux

solubles dans le chloroforme, dans l'acétone, dans le benzène et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther et dans l'eau.

Cet iodométhylate se décompose en fondant. Traité par un alcali, il fournit la *base* $C^{15}H^{13}Az^3S$, sous forme d'aiguilles blanches, fusibles à 164° , solubles dans le chloroforme, dans l'acétone, dans le benzène et dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, dans l'éther et dans la ligroïne.

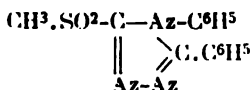
Le *chlorhydrate* $C^{15}H^{13}Az^3S.HCl$ fond à 161° et le *sulfate* à 250° ; ces deux sels sont solubles dans l'alcool, mais peu solubles dans l'eau. Le *chloroplatinate* $(C^{15}H^{13}Az^3S)_2 \cdot 2HCl.PtCl^4$ est un précipité cristallin de couleur brunâtre. Le *picrate* est jaune et fond à 197° .

Dans cette base, le radical méthyle est rattaché au soufre.



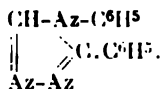
En effet, lorsqu'on la chauffe avec de l'acide azotique à $170-180^\circ$, pendant deux heures, on obtient du *méthane sulfonate d'argent* $CH^3.SO^2Ag$.

Lorsqu'on traite cette même base par une solution aqueuse étendue de permanganate de potasse, on la transforme en une *sulfone*



qui cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fusibles à 176° .

En chauffant le mercaptan avec de l'acide azotique dilué, on le dédouble en acide sulfurique et en *diphénylimidobiazol*



Ce dernier cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 142° , solubles dans les dissolvants organiques, très peu solubles dans l'eau. Il est doué de propriétés basiques et forme des sels stables.

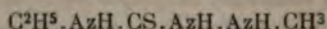
Le *chloroplatinate* $(C^{14}H^{11}Az^3)_2 \cdot 2HCl.PtCl^4$ se présente sous forme d'un précipité cristallin rougeâtre, qui se décompose vers 160° .

Le *picrate* $C^{14}H^{11}Az^3.C^6H^3Az^3O^7$ fond vers 174° .

Sur quelques dérivés de la méthylhydrazine; W. MARCHEWALD et E. SEDLACZEK (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2920; 5.12.96). — Ce mémoire renferme la description de quelques thiosemicarbazides.

La diméthyl-1.4-thiosemicarbazide $\text{CH}_3\text{AzH.CS.AzH.AzH.CH}_3$ s'obtient en mélangeant des solutions étherées d'isosulfocyanate de méthyle et de méthylhydrazine. Elle cristallise en paillettes blanches, fusibles à 138° , solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'éther.

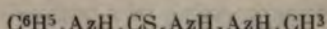
La méthyl-1-éthyl-4-thiosemicarbazide



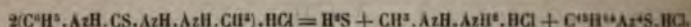
a été préparée d'une façon analogue, en partant de l'isosulfocyanate d'éthyle. Paillettes fusibles à 84° , solubles dans l'alcool, dans le benzène et dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'éther et dans la ligroïne.

Ces deux composés constituent des bases fortes, diacides; ils fournissent, en effet, des chloroplatinates cristallisés, rougeâtres, qui répondent respectivement aux formules $\text{C}^3\text{H}^2\text{Az}^3\text{S.H}^2\text{PtCl}^4$ et $\text{C}^4\text{H}^{11}\text{Az}^3\text{S.H}^2\text{PtCl}^4$.

La méthyl-1-phényl-4-thiosemicarbazide



a été décrite par M. von Brüning (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 253, p. 11). Elle fournit un chlorhydrate $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az}^3\text{S.HCl}$, sous forme de cristaux blancs, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, encore moins dans l'acide chlorhydrique. Ce sel fond vers 120° en perdant de l'hydrogène sulfuré et en se transformant en un mélange de chlorhydrate de méthylhydrazine et du chlorhydrate d'une base $\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{Az}^4\text{S}$:



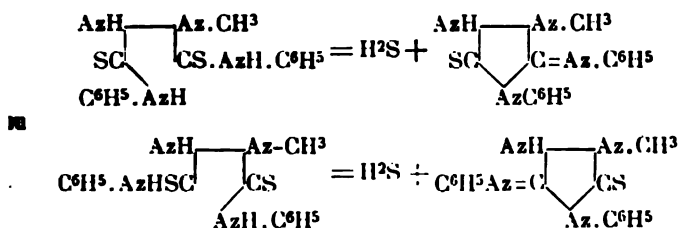
Ce dernier sel est très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. Traité par la soude alcoolique, il fournit la base libre, qui cristallise en paillettes blanches, fusibles à 175° , solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

Le chloroplatinate $(\text{C}^{15}\text{H}^{14}\text{Az}^4\text{S})^2.2\text{HCl.PtCl}^4$ est une poudre cristalline jaunâtre.

Cette même base prend naissance lorsqu'on chauffe au-dessus de 100° un mélange équimoléculaire de méthylphénylthiosemicarbazide et d'isocyanate de phényle. On la purifie en traitant le

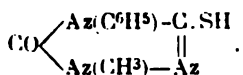
oduit de la réaction avec de l'éther, qui enlève la carbazide qui ne pas réagi. Cette réaction peut être interprétée de deux façons différentes, entre lesquelles il est impossible de trancher actuellement.

Dans les deux cas, on peut admettre la formation intermédiaire de la méthyldiphénylhydrazodithiocarbamide; mais celle-ci peut perdre une molécule d'hydrogène sulfuré de deux façons différentes :



En traitant la méthylphénylthiosemicarbazide par l'iodure de méthyle en présence de chloroforme, on obtient un *iodométhylate* $\text{C}^6\text{H}_5\text{Az}^3\text{S} \cdot \text{HI}$ sous forme de cristaux blancs fusibles à 91° , solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans le chloroforme, peu solubles dans l'éther. En décomposant cet iodhydrate par un alcali, on met la base correspondante en liberté, mais celle-ci est si peu stable qu'elle se dédouble immédiatement avec formation de mercaptan méthylrique.

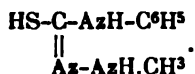
L'oxychlorure de carbone réagit sur la méthylphénylthiosemicarbazide en donnant naissance au composé



Cette réaction s'effectue à froid, en solution dans le toluène. On la termine en chauffant quelque temps au bain-marie, et l'on purifie le produit en le dissolvant dans de la soude, en le reprecipitant par l'acide chlorhydrique et en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante.

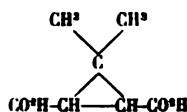
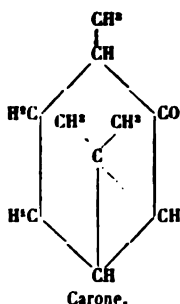
Cette substance se présente sous forme de paillettes solubles dans l'alcool amylique, peu solubles dans l'alcool ordinaire, dans l'acétone, dans le chloroforme et dans le benzène. Elle fond vers 163° en se transformant en un composé isomérique, fusible à 212° , qui est doué de propriétés acides, et qui précipite les solutions des sels métalliques de la même façon que l'isomère fusible à 163° . Le sel d'argent de ce dernier est un précipité blanc instable; celui du

Ces diverses réactions permettent d'assigner à la méthylphényl-
iosemicarbazide la constitution suivante :



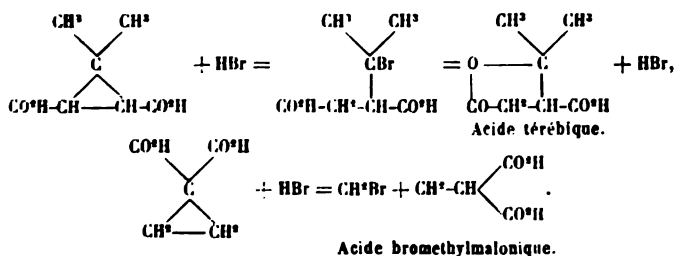
P. FREUNDLER.

Déterminations de structure dans le groupe des terpènes (X); Adolf BAEYER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2796 ; 14.12.97). — **sur l'acide caronique** (Adolf Baeyer et Wladimir Ipatiew). — La carone dérive de l'hydrobromodihydrocarvone par départ d'acide bromhydrique. En supposant pour le brome la position δ dans le schéma type de ce groupe, Baeyer a conclu pour la carone à la structure suivante renfermant un noyau triméthylénique

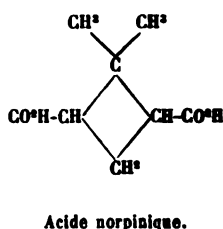
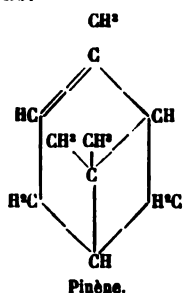


qui, par oxydation, devait donner un acide diméthyltriméthylène-dicarbonique.

L'expérience a démontré l'exactitude de cette manière de voir : les auteurs ont obtenu par oxydation deux isomères *cis* et *trans*, ayant la composition d'un tel acide. Ils présentent entre eux des différences de même ordre que celles que l'on connaît entre les deux acides 1.2-triméthylènedicarboniques. Tous deux se transforment sous l'action de l'acide bromhydrique en acide térébique, de la même manière que l'acide 1.1-triméthylènedicarbonique se transforme en acide brométhylmalonique

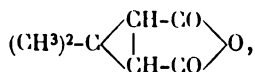


Enfin, il est bon de remarquer que la carone et l'acide caroné sont dans les mêmes relations mutuelles que le pinène et l'acide norpinique.



PARTIE EXPÉRIMENTALE. — L'oxydation de la carone s'effectue au moyen du permanganate de potassium au bain-marie (20 gr. carone dans 200 gr. d'eau, puis 140 gr. de permanganate dans 3lit,5 d'eau). Lorsque la décoloration est complète, au bout de trente-six heures, on distille l'excès de carone (2 gr.) dans un courant de vapeur d'eau, et la liqueur filtrée est fortement évaporée dans un courant de gaz carbonique. On élimine l'acide oxalique formé en abondance en le transformant en sel de calcium, et les produits neutres de l'oxydation en extrayant à l'éther la liqueur alcaline. Enfin, on acidule, on sature de sel marin et on extrait à grand nombre de fois à l'éther. L'extrait éthéré cristallise partiellement et fournit environ 13 grammes d'acide *cis caronique* pour 80 grammes de carone employée en tout. L'acide *trans* se trouve en plus petite quantité et se trouve dans l'eau-mère sirupeuse ou dans l'extrait sous forme de sel ammoniacal.

C'est également sous cette forme qu'on purifie l'acide *cis caronique* ; on le sature de gaz ammoniac et on évapore à sec, puis on précipite le sel ammoniacal de sa solution alcoolique au moyen de l'éther ; l'acide retiré de son sel ammoniacal est un corps solide cristallisé, fondant à 174-175° et se décomposant ensuite en donnant un anhydride



fondant à 54-56° et régénérant l'acide par ébullition avec l'eau.

L'acide lui-même est soluble dans l'eau, surtout à chaud, soluble dans l'éther et la ligroïne, insoluble dans le chloroforme. Il se comporte titrimétriquement comme un acide bibasique.

Son sel ammoniacal est caractéristique ; celui de calcium

orphe et très soluble dans l'eau ; il donne avec l'azotate d'argent précipité volumineux amorphe.

L'acide caronique et ses produits de décomposition pyrogénés sont stables vis-à-vis du permanganate de potassium en solution neutre ou alcaline ; l'amalgame de sodium, l'acide sulfurique étendu chaud, le brome n'ont pas d'action.

L'acide *trans* caronique fond à 212°, c'est-à-dire 37° plus haut que son isomère, alors que la différence est 36° pour les acides *cis* trans 1.2-triméthylènedicarbonique ; il ne donne pas d'anhydride et est insoluble dans l'éther.

Les deux acides caroniques traités par l'acide bromhydrique sont transformés intégralement, au bout de quelques jours, en acide térébique.

Cet acide a été caractérisé par son point de fusion, sa forme cristalline caractéristique, son sel d'argent cristallisé en aiguilles, son sel de baryum amorphe et le diatérebate de baryum cristallisé, enfin par ses allures titrimétriques à froid et à chaud. Le permanganate l'attaque à froid, et il fournit, lorsqu'on le chauffe, l'acide de l'acide pyrotérébique.

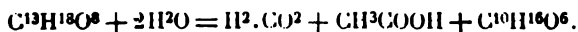
La disparition totale de l'acide caronique a été vérifiée au moyen du sel ammoniacal dont la solution alcoolique n'est plus précipitée par l'éther.

L. SIMON.

Sur la constitution des produits d'oxydation de l'acide santonique ; L. FRANCESCONI (*Rendiconti dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 414). — L'acide santonique donne, par oxydation à froid au moyen du permanganate, un acide (α) $C^{13}H^{18}O^6$ qui est tétrabasique et fusible à 176°. Il donne un monoanhydride (point de fusion, 193°) et un dianhydride (point de fusion, 151°), lesquels, sous l'action de l'eau, redonnent un acide tétrabasique (β) *mais différent* du premier. Les acides α et β isomères ont les propriétés communes de ne pas se combiner à l'hydroxylamine ni à la phénylhydrazine, de ne pas être décolorés par le permanganate à froid, de ne pas additionner le brome.

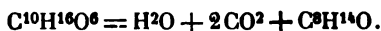
Ces deux acides n'ayant pas de liaisons éthyléniques, ils doivent être classés dans la série des acides *cyclométhyléniques*.

Acide tribasique $C^{10}H^{16}O^6$. — S'obtient en chauffant l'acide α pendant quatre fois son poids de NaOH à 260°.



Cet acide tribasique peut être dédoublé en deux isomères, l'un est lévogyre, l'autre dextrogyre.

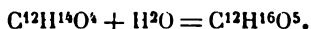
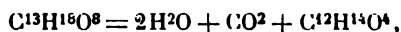
Cétone $C^8H^{14}O$. — S'obtient par la réaction ci-dessus en chauffant jusqu'à 380-400°. Il distille à cette température une huile à saveur fraîche, et à odeur de menthe poivrée. Cette huile bout à 169-171°.



Cette cétone donne une semicarbazone fusible à 175-176° et un oxime fusible à 117-118°. C'est donc une cétone cyclique, car elle n'additionne pas le brome.

Hydrocarbure C^8H^{16} . — S'obtient en chauffant la cétone avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge. — L'hydrocarbure obtenu bout à 134°, il absorbe le brome avec dégagement de HI . Cette propriété que présentent les hydrocarbures cyclométhyléniques se différenciant ainsi des hydrocarbures non saturés de la même grasse.

Acide cétonique bibasique $C^{12}H^{16}O^5$. — S'obtient en chauffant l'acide α à 280°.



L'action de la baryte, décrite dans un mémoire antérieur (voir les publications de Cannizzaro, Gucci, Andreocci, Grassi) se réduirait à transporter la double liaison plus près de la chaîne latérale carboxylée. Baeyer a démontré en effet que l'action des alcalis caustiques sur les dérivés alicycliques des acides benzoïque, téréphtalique, phtalique et α et β -naphthoïque a pour résultat la migration de la double liaison.

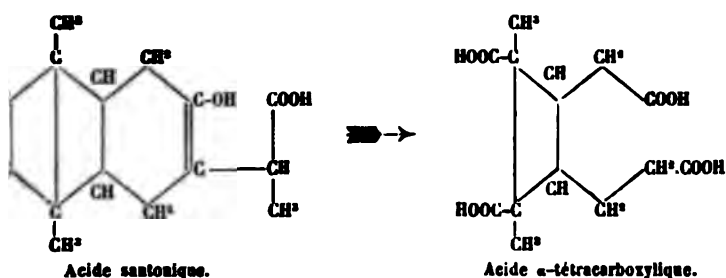
Il se formerait, d'après l'auteur, dans l'acide santonique, un noyau tétraméthylénique qui n'existerait pas dans la santonine. — Ceci expliquerait :

1° Pourquoi l'acide santonique ne donne pas de composé desmotropique à noyau aromatique, comme le fait la santonine ;

2° La stabilité de l'amine de l'éther santonique et l'instabilité de la santoninamine, qui se convertit en hyposantonine, composé à noyau aromatique ;

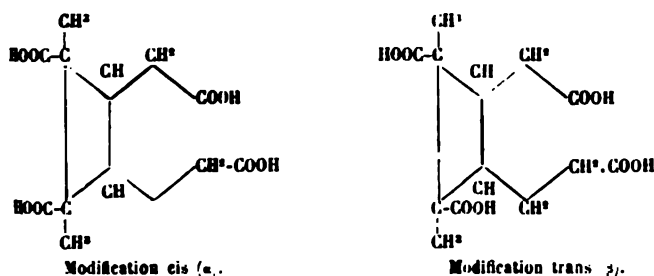
3° Pourquoi la santonine est presque complètement détruite par oxydation, alors que l'acide santonique donne l'acide cyclométhylénique $C^{13}H^{18}O^8$.

L'acide tétracarboxylique contenant le groupement tétraméthylé-
ne serait représenté par le schéma :



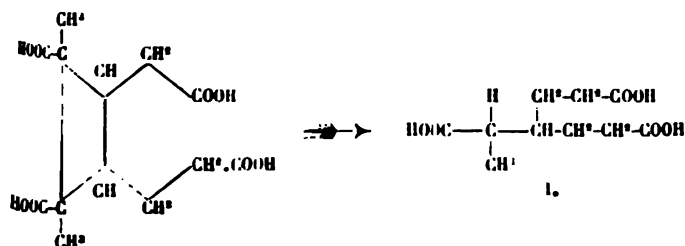
L'ouverture de la chaîne à l'endroit où se trouve la double
liaison a déjà été observée dans plusieurs cas.

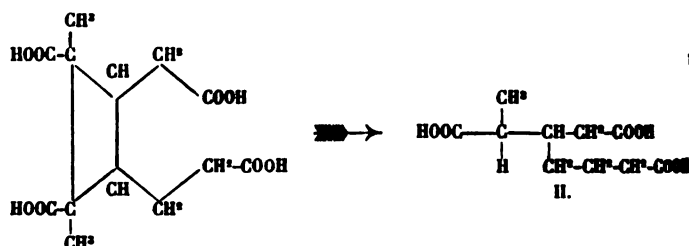
Cette hypothèse expliquerait la formation des deux acides tétra-
carboxyliques α et β dont l'isomérisie serait stéréochimique *cis* et *trans*.



Acides tribasiques $C^{10}H^{16}O^8$. — Ces deux acides saturés tricar-
boxylés appartiennent à la série grasse et dérivent de l'acide α .

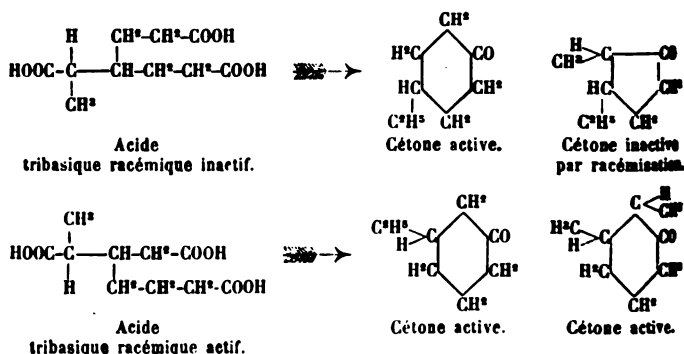
L'auteur représente par les schémas suivants la formation de
ces deux acides :





Ces deux modifications, contenant un atome de carbone asymétrique, sont actives sur la lumière polarisée. Quand on les combine molécule à molécule, on obtient un acide racémique.

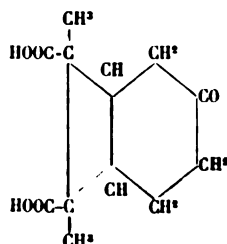
Cétone C¹⁸H¹⁴O. — Cette dernière ne peut dériver que de l'un des acides tribasiques, et admettant pour cet acide le noyau pentaméthylénique ou hexaméthylénique on arrive à quatre formules possibles :



L'auteur adopte la première de ces formules, car la cétone obtenue est inactive et possède une odeur pénétrante de menthe poivrée. Cette odeur est caractéristique pour les cétones hexaméthyléniques, tandis que celles qui dérivent des noyaux pentaméthyléniques possèdent le parfum du cumini et du fenouil.

Hydrocarbure C⁸H¹⁶. — Cet hydrocarbure qui bout à 134° est probablement un hexahydroéthylbenzène.

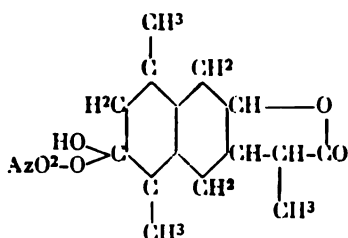
Quant à l'acide cétonique bibasique, l'auteur lui attribue la formule suivante :



Sur un produit d'addition de la santonine avec l'acide nitrique; A. ANDREOCCHI (*Rendiconti dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 309).

L'auteur a montré la transformation desmotropique de la santonine sous l'action des acides chlorhydrique ou bromhydrique concentré en admettant que ces derniers s'ajoutent au CO céto-que.

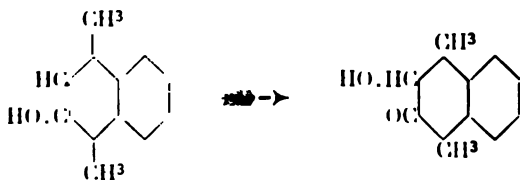
L'auteur a obtenu le produit acide, intermédiaire de cette réaction :



On dissout dans 100 centimètres cubes d'acide nitrique ($d = 1,40$) 5 grammes de santonine en poudre. Par évaporation spontanée de la solution ou par adjonction d'eau, on obtient le produit d'addition en beaux cristaux. L'eau à froid et l'alcool à chaud les décompose en santonine pure et en acide nitrique.

La desmotroposantonine, qui contient un noyau aromatique, ne donne pas la même réaction avec l'acide nitrique étendu, elle donne un dérivé nitré $C^{15}H^{17}.AzO^5$ qui cristallise en prismes et fond à 191° .

Si l'on emploie un acide plus concentré ($d = 1,40$) ou qu'on fasse la réaction à chaud, on obtient un autre corps, une nitro-oxy-desmotroposantonine $C^{15}H^{17}O^6$; elle cristallise en beaux prismes fusibles vers 240° . Il semble que dans cette réaction, la desmotroposantonine se transformant en dérivé nitro-oxy a subi par addition d'un atome d'oxygène une transformation analogue à celle du diméthyl-naphtol se transformant en oxydiméthyl-naphtol (Cannizzaro et Carnelutei) :



Il se forme enfin une troisième substance par l'action d'une petite quantité d'acide nitrique chaud sur la santonine. Elle cris-

tallise dans l'acide acétique dilué en aiguilles fines fusibles à 145°. L'hydrazone est de couleur orangée.

L'auteur poursuit l'étude de l'action de l'acide nitrique sur l'antonnine et la desmotroposantonine non seulement pour montrer la manière différente dont se comporte le noyau bihydrogéné de la première relativement à l'anneau aromatique de la seconde, mais aussi dans l'espoir de pouvoir retransformer l'anneau aromatique en anneau alicyclique.

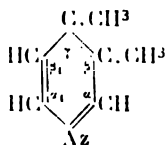
G.-F. JAUBERT.

Sur les bases du goudron de houille (II); Félix B. AHRENS [*D. ch. G.*, t. 29, p. 2996; (11.4.97); voir *Bull.* t. 14, p. 893]. — L'auteur a pu isoler des bases du goudron qui lui ont été remises par la maison E. Merck et desquelles avaient été éliminées les parties qui servent à la dénaturation de l'alcool, outre la parvoline qu'il a déjà décrite, une nouvelle *lutidine* et une nouvelle *collidine*.

La *lutidine* C_7H^9Az a été isolée de la fraction distillant de 164 à 165°, en la traitant en solution acide par 3 molécules de chlorure de mercure; on obtient ainsi un sel en partie cristallisé et en partie huileux, la partie huileuse étant éliminée par de l'alcool on décompose le sel double de mercure au moyen de la lessive de soude et on distille avec la vapeur d'eau. Cette nouvelle base, qui n'est pas d'une odeur désagréable, distille de 163°,5-164°,5 (corr.).

Son *chlorhydrate* et son *bromhydrate* cristallisent en aiguilles; le *sel double de platine* cristallise avec 2 molécules d'eau et fond à 205° en se décomposant; le *sel double d'or* est en aiguilles fines jaune pâle, fusibles à 160-162° en un liquide foncé, il est très difficilement soluble dans l'eau froide. Le *sel double de mercure* est en aiguilles fines et le *picrate* en aiguilles assez solubles qui décolorent vers 163°.

La nouvelle base fournit par oxydation, au moyen du permanganate de potassium, l'*acide cinchonéronique* ou β - γ -pyridinedicarboxonique, en sorte qu'elle peut être considérée comme une *diméthylpyridine* ainsi constituée :



Collidine. — Cette seconde base a été retirée de la partie huileuse du sel de mercure, dont il vient d'être question, et que l'on peut obtenir cristallin par l'addition d'un grand excès de chlorure

mercure. Comme il renfermait encore du sel de ludidine, il a été décomposé par la soude, distillé avec la vapeur d'eau et transformé en picrate cristallisant en longues aiguilles fusibles à 128°.

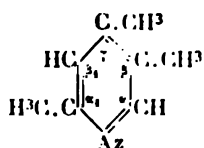
Ce sel a fourni la base pure distillant à 165-168° en une huile légère que l'eau et douée d'une odeur épicée.

Le sel double de platine $(C^6H^{11}Az.HCl)_2PtCl_4 + H^2O$ est en cristaux rouges, qui fondent en se boursoufflant à 205° et qui perdent leur eau de cristallisation à 100°.

Le sel double d'or cristallise en présence d'acide chlorhydrique en aiguilles brillantes et en longues aiguilles, fusibles à 129-131°.

Le picrate est en longues aiguilles orangées, fusibles à 128-131°.

La collidine fournit par oxydation, au moyen de permanganate de potassium, l'acide berbérique ou $\alpha_1\gamma\beta$ -pyridine-tricarbone et constitue donc l' $\alpha_1\gamma\beta$ -triméthylpyridine de la formule suivante :



F. REVERDIN.

Sur la composition de l'albumine de l'œuf de poule (I); A. NORMOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 614). — L'auteur rappelle d'abord les travaux de Hofmeister, qui, en 1890, a obtenu l'albumine cristallisée (*Zeit. phys. Ch.*, t. 14), ceux de Gabriel *id.*, t. 15), de Bondzinsky et Zoja (*Ibid.*, t. 19) qui ont vérifié et confirmé les résultats de Hofmeister.

D'après Bondzinsky et Zoja, il y a dans l'œuf de poule plusieurs albumines, qui diffèrent par la température de coagulation, le pouvoir rotatoire et la solubilité dans la solution à demi saturée de sulfate d'ammonium. Les albumines insolubles dans ce véhicule se coagulent à 64°,5; elles ont un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ qui, déterminé dans des solutions de 3 à 11 0/0, varie de -26° à -29° ; les albumines solubles se coagulent à 56°, et leur pouvoir rotatoire, mesuré en solutions de 3 à 9 0/0, est compris entre -34° et -42° . D'après Hofmeister, l'albumine cristallisée ne laisse pas de cendres; d'après Bondzinsky et Zoja, elle laisse 0,5 0/0 de cendres; selon ces derniers, elle a toujours la même composition centésimale, savoir :

C.....	52,1-52,4 %
H.....	7,0- 7,3
Az.....	15,1-15,7
S.....	1,6- 1,7

Cependant l'albumine cristallisée de ces auteurs ne paraît pas être un corps homogène, mais un mélange de plusieurs corps analogues. La forme cristalline ne peut pas servir de critérium pour caractériser l'individu chimique, puisque toutes les albumines donnent des cristaux de même forme.

L'auteur croit avoir réussi à isoler une albumine pure. Il ne considère l'albumine comme individu chimique pur que lorsque le pouvoir rotatoire reste constant après plusieurs cristallisations successives. La composition a été déterminée par l'analyse des combinaisons chlorhydrique et bromhydrique.

Les premières recherches, faites au mois de décembre avec des œufs pondus en été, n'ont pas donné d'albumine cristallisée, tandis qu'on en obtient très facilement avec les œufs frais. Ainsi, l'albumine des œufs conservés a perdu la propriété de cristalliser; d'ailleurs l'auteur a déjà montré (voir *Bull.*, t. 44, p. 1339) que, pour les œufs conservés, les propriétés optiques et la coagulabilité varient avec le temps.

La cristallisation est bien plus rapide si, avant la précipitation des globulines, l'albumine est neutralisée (voir les travaux précités); dans ce cas, le produit filtré, après épaississement, ne se colore pas en rouge et ne dégage pas d'ammoniaque. On obtient très facilement l'albumine cristallisée; pour cela, le blanc d'œuf, découpé aux ciseaux, est filtré à travers une toile, neutralisé à l'acide chlorhydrique à 4 0/0 et additionné de son volume d'une solution de sulfate d'ammonium saturée à la température ordinaire; le lendemain, la liqueur est filtrée, le filtratum abandonne peu à peu un dépôt que l'on redissout dans l'eau; on y ajoute une solution saturée de sulfate d'ammonium jusqu'à ce que la liqueur devienne opalescente, et on filtre. Le précipité cristallin qui se dépose est recristallisé plusieurs fois, jusqu'à pouvoir rotatoire constant; il suffit de cinq cristallisations successives.

Pour la détermination du pouvoir rotatoire, le précipité cristallin est dissous dans aussi peu d'eau que possible, dialysé pendant deux jours au moyen d'une solution de sulfate d'ammonium à 2 0/0, et la liqueur est examinée au polarimètre; la moyenne trouvée est $(\alpha)_D = -23^{\circ},6$.

On obtient les combinaisons chlorhydrique et bromhydrique de la façon suivante: l'albumine cristallisée, desséchée entre des feuilles de papier à filtre, est dissoute dans aussi peu d'eau que possible; si la solution est dialysée avec de l'acide chlorhydrique à 0,2 0/0, il se forme un précipité blanc; si on la dialyse d'abord pendant une demi-journée ou une journée avec de l'eau pure, puis

On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique goutte à goutte, jusqu'à apparition de la réaction avec la tropéolone, et qu'on dialyse enfin avec l'acide étendu, on obtient un liquide transparent qui se prête très bien à la mesure du pouvoir rotatoire; ce dernier était mesuré avant que la solution eût été filtrée et après qu'elle eût été chauffée à 100°, pendant un temps suffisant pour que la rotation fût redevenue constante. On a trouvé :

Acide chlorhydrique (dialyse à 1 0/0 de HCl)	(α) _D = - 33°0
— — — (après chauffage)	— 71,0
Acide bromhydrique (dialyse à 1 0/0 de HBr)	— 25,0
— — — (après chauffage)	— 80,7

Les deux acidalbumines se comportent vis-à-vis de l'eau, de l'alcool, de l'éther comme les acidalbumines du blanc d'œuf communs. Desséchées à 100° dans un courant d'hydrogène, elles se montrent très hygroscopiques.

Voici la composition du composé chlorhydrique : dialysé avec 0,1 0/0, non chauffé :

C.	51.34 %
H.	7.25
Az.	14.27
S.	1.02
Cl.	2.77

Dialysé avec HCl à 0,1-0,2 0/0, puis chauffé :

C.	51.47 %
H.	7.12
Az.	14.3
S.	1.56
Cl.	2.95

La composition du composé bromhydrique, dialysé avec HBr 0/0 et chauffé est :

C.	50.8 %
H.	7.25
Az.	14.12
Br.	3.60

Le poids moléculaire, calculé comme contenant Cl, serait 1203, que celui calculé comme contenant Br serait 2229; par conséquent la molécule d'albumine cristallisée s'unit à 2 molécules d'acide chlorhydrique et à une seule molécule d'acide bromhy-

drique. On voit que le dérivé chlorhydrique obtenu avec la solution qui a été chauffée contient moins de soufre que celui qui a été obtenu avec la solution non chauffée; celui-ci peut contenir un peu de sulfate d'ammonium, que la dialyse, la précipitation par l'alcool ou l'éther n'ont pas enlevé complètement.

Les composés chlorhydriques de l'albumine totale des œufs et de l'albumine cristallisée diffèrent par le pouvoir rotatoire :

Composé chlorhydrique de l'albumine totale (non chauffée).	$\alpha_D = -$
— — — de l'albumine cristallisée (id.)...	—
— — — de l'albumine totale (chauffée)...	—
— — — de l'albumine cristallisée (id.)...	—

Ceci conduit à admettre qu'il y a dans l'œuf d'autres albumines que celle que l'auteur a obtenue cristallisée; ceci est confirmé par l'analyse des composés chlorhydriques; les autres albumines s'unissent à une plus grande proportion d'acide chlorhydrique que l'albumine cristallisée.

L'auteur a récemment obtenu une globuline cristallisée. Il publiera prochainement une nouvelle communication. A. CORVISY.

Contribution à l'étude de la composition de la graisse de laine (suite); L. DARMSTAEDTER et J. LIPSCHUTZ (*D. ch.*, t. 29, p. 2890; 14.12.96). — La graisse de laine renferme un certain nombre d'alcools et d'acides dont quelques-uns ont été mentionnés dans les communications précédentes.

Les acides sont les suivants :

L'acide lanocérique, déjà décrit (*ibid.*, t. 29, p. 1474).

L'acide myristique.

Un acide identique à celui qu'on extrait de la cire de Carthage.

L'acide lanopalmique $C^{16}H^{32}O^2$.

Un acide liquide, analogue à l'acide caproïque.

Un acide huileux dont l'étude n'est pas encore achevée.

Pour séparer ces acides, on procède de la façon suivante :

Le savon qui résulte du traitement de la graisse par la potasse est épuisé au moyen de l'alcool. L'acide lanocérique seul se dissout pas. On filtre, on concentre, et l'on étend d'eau de façon qu'en filtrant une prise d'essai après refroidissement complet, on n'obtienne plus de précipité par une nouvelle addition d'eau.

On élimine ainsi la totalité des composés alcooliques qui se déposent sous forme de paillettes cireuses.

La liqueur filtrée est ensuite traitée par le chlorure de calcium qui précipite les acides lanopalmique, myristique, oléique l'acide carnaubique. Le sel de l'acide pseudocaproïque reste en solution. Pour séparer les quatre autres acides, on décompose ces sels de calcium par l'acide chlorhydrique, on dissout le mélange des acides dans un excès d'alcool bouillant, et l'on ajoute la quantité d'acétate de magnésium nécessaire pour saturer la moitié des acides présents.

Le lanopalinate de magnésium se précipite à chaud. On filtre, laisse refroidir, et l'on obtient un dépôt du sel de l'acide carnaubique mélangé d'un peu de myristate de magnésium.

La liqueur filtrée est additionnée d'un excès d'acétate de magnésium qui précipite les dernières traces de ces deux sels, puis on étend d'eau. On obtient ainsi un nouveau dépôt constitué par du myristate et de l'oléate de magnésium. La majeure partie de ce dernier sel reste dissoute; on peut l'isoler en concentrant la liqueur, et en y ajoutant de la potasse alcoolique.

Acide lanopalmique $(C^{16}H^{32}O)^3$. — Pour purifier cet acide, on décompose son sel de magnésium par l'acide chlorhydrique, on traite le produit par la potasse alcoolique diluée bouillante, et l'on ajoute à la solution refroidie de l'acide chlorhydrique dilué. Le précipité est ensuite recristallisé dans l'alcool méthylique étendu de la moitié de son volume d'eau.

L'acide lanopalmique cristallise en paillettes fusibles à $87-88^{\circ}$, insolubles dans l'eau et dans les alcalis, solubles dans l'alcool dilué et dans la plupart des dissolvants organiques. Lorsqu'on le chauffe sous l'eau, il se transforme en une masse spongieuse qui renferme une certaine quantité d'eau, et qui se déshydrate peu à peu lorsqu'on l'expose à l'air.

L'acide lanopalmique se dissout dans la potasse alcoolique à la température ordinaire (20°). Si l'on refroidit cette dissolution, il se dépose complètement sous forme d'un sel acide, tandis que la liqueur renferme de l'alcali libre. A chaud, la solution s'éclaircit de nouveau. Le sel neutre n'est donc stable qu'au-dessus d'une certaine température.

Les sels alcalino-terreux sont dissocies par l'eau; ils sont insolubles dans l'alcool bouillant. Le lanopalinate de sodium se présente sous forme de paillettes blanches; il présente les mêmes particularités que le sel de potassium.

Alcools. — Parmi les alcools de la grasse de laine, on trouve des alcools saturés, un alcool non saturé et de la cholestérine. Pour les séparer, on les dissout dans l'alcool bouillant et l'on

abandonne la liqueur pendant quelque temps à la température de 15°. Il se forme un dépôt d'aiguilles et de paillettes fusibles vers 75-76° (12 0/0) qui constituent un mélange d'au moins trois corps.

La solution filtrée est chauffée à l'ébullition et additionnée d'eau jusqu'à production d'un léger trouble. Par refroidissement, on obtient un précipité de paillettes microscopiques, fusibles vers 67-68°, qui ont pour formule $C^{24}H^{50}O$.

Enfin, la liqueur filtrée ne renferme plus guère que de la cholestérine qu'on précipite par un excès d'eau.

La première fraction est recristallisée cinq ou six fois dans l'alcool, on élimine ainsi un alcool non saturé dont la nature n'a pu encore être reconnue, et l'on obtient un composé cristallisé en paillettes blanches fusibles à 77-78°, qui répond à la formule $C^{27}H^{56}O + 6H^2O$. Ce composé est soluble dans les dissolvants organiques. La potasse alcoolique ne l'attaque pas.

Lorsqu'on oxyde sa solution acétique par l'acide chromique à chaud, on obtient un mélange d'acide cérotique et d'un autre acide dont le sel de calcium est très soluble dans l'acétone. Cet acide cristallise en paillettes argentées fusibles à 69-70°. Il résulterait de là que la première fraction renfermerait deux alcools saturés dont l'un serait l'alcool cérylique.

La deuxième fraction est constituée presque uniquement par un alcool $C^{24}H^{50}O$, qui cristallise en paillettes fusibles à 68-69° et qui fournit par oxydation l'acide de la cire de Carnauba, $C^{24}H^{48}O^2$.

Cet alcool possède la propriété curieuse de cristalliser dans l'alcool dilué en paillettes microscopiques renfermant jusqu'à 73,3 0/0 d'eau, même après une exposition prolongée à l'air sec.

P. FREUNDLER.

Sur les matériaux azotés du jus de betterave; E. O. de LIPP-MANN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2645; 23.11.96). — On a signalé jusqu'ici comme substances azotées dans la betterave la présence d'asparagine, de glutamine et des acides correspondants, de bétaine, de choline, de leucine, de tyrosine, d'acides glutamique, pyroglutamique, citrazique, de lécithine et de légumine. L'auteur a fait antérieurement prévoir, en étudiant la lécithine (*D. ch. G.*, t. 20, p. 3201), qu'il y a dans la betterave d'autres corps phosphorés que les alcalis enlèvent aux tissus épuisés par l'eau, l'alcool et l'éther, et qui se rapprochent beaucoup des nucléines; leurs produits de décomposition, les corps xanthiques, se retrouvent presque

tégralement dans la mélasse et peuvent en être extraits par précipitation fractionnée au moyen de l'acide phosphotungstique. L'auteur communique dans le présent mémoire un certain nombre de faits qu'il a recueillis depuis plusieurs années, et qu'il pense pouvoir être utiles bien que ses recherches soient incomplètes.

Au lieu d'employer pour cette étude les mélasses, où la présence de sucre serait gênante, on a employé les petites eaux de lavage remplies de sucre. On les débarrasse de chaux, on les neutralise ; et, après traitement à l'acétate de plomb, on les soumet à la précipitation fractionnée d'après la méthode de Scheibler par l'acide phosphotungstique ou le nitrate de mercure, ou alternativement par ces deux réactifs. On remet les substances précipitées en liberté, et on les purifie en répétant la précipitation et décolorant par le noir animal. On arrive ainsi, par un travail très pénible, à isoler toute une série de substances, parmi lesquelles l'auteur a pu caractériser : la xanthine, la guanine, l'hypoxanthine, l'adénine, la carnine, l'allantoïne, la vernine, la vicine. On trouvera dans l'original les procédés qui ont permis de séparer et de différencier ces corps.

A. FERNBACH.

Sur l'essai du sulfate de quinine ; M. KUBLY (*Arch. d. Pharm.*, t. 24, p. 570 [20.11.96]. — Réponse à la critique faite par O. Hesse des procédés publiés par l'auteur. L'essai par l'eau, de même que celui par l'acide carbonique (*Bull. Soc. chim.*, t. 15-16, p. 1743) ne donnent pas, d'après M. Hesse, de résultats concordants. Ceux-ci diffèrent, d'ailleurs, des résultats fournis par l'essai à l'ammoniaque de la pharmacopée allemande. L'auteur répond en citant des chiffres et des exemples qui lui donnent raison. La température de 19-20°, nécessaire pour l'essai dit à l'eau est plus facile à maintenir constante que celle de 60-65° de l'essai à l'ammoniaque. Le premier permet, en outre, d'apprécier la quantité d'impuretés qui souillent le sulfate de quinine. C'est un avantage auquel le pharmacien ne saurait être aussi indifférent que le pense M. Hesse.

A. DESGREZ.

Dosage simultané de l'éthylène et de la vapeur de benzène ; F. HABER et H. CECHELHÄUSER (*J. ch. G.*, t. 29, p. 2700 ; 14.12.96). — L'acide sulfurique fumant dissout les paraffines supérieures à l'éthane, en sorte qu'on peut, à l'aide de ce procédé, séparer nettement l'éthylène du méthane. Par contre, on ne peut l'employer à la séparation de l'éthylène, dans un mélange de carbures saturés. En ce cas, on peut se servir de l'eau de brome ou d'une solution

de brome dans le bromure de potassium. L'éthylène, contrairement à l'opinion de Winkler, est alors absorbé quantitativement. Si l'on prépare, en effet, des mélanges d'éthylène et d'air, et si, après absorption, le gaz résiduel est conduit sur de l'amianté platiné chauffé au rouge, on n'observe aucune augmentation de volume. Des dosages simultanés, effectués avec l'eau de brome et avec l'acide sulfurique fumant, ont conduit à des résultats identiques.

D'autre part, la vapeur de brome absorbe la vapeur de benzène incomplètement d'après Winkler, complètement d'après Treadwell et Stokes. Ces auteurs n'ont pas recherché d'ailleurs s'il s'agit là d'un entraînement mécanique ou d'une bromuration. Or, si des vapeurs de benzène et de brome sont laissées en contact, deux ou trois minutes, à la lumière diffuse, le titre de l'eau de brome, déterminé par l'iodure de potassium et l'hyposulfite de soude, est le même, avant et après le contact. Il n'y a donc pas réaction.

Ces préliminaires montrent la possibilité de doser, d'une manière unique, le benzène et l'éthylène en présence dans le gaz d'éclairage.

En réalité, l'entraînement du benzène n'est pas complet, car la nitration du résidu permet de reconnaître, à l'odorat, des traces de nitrobenzène, mais les analyses de Bunte et de ses élèves montrent que les différences obtenues entre le procédé à l'acide sulfurique et le procédé à l'eau de brome et la potasse sont de l'ordre des erreurs d'expérience.

L'acide sulfurique fumant sera néanmoins préféré dans le cas de dosage précis, en l'absence de paraffines élevées. En présence de ces dernières, on extraira le benzène par un artifice particulier.

Dans les recherches qui précèdent, cet artifice consistait à laver plusieurs fois le gaz dans l'huile de paraffine qui satisfait très bien au but proposé.

H. COPAUX.

Détermination de l'aldéhyde formique; Dr G. ROMIJN (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 18; 1.97). — Plusieurs méthodes ont été proposées pour la détermination de la formaldéhyde. Celle de Legler, à l'aide de l'ammoniaque (*D. ch. G.*, t. 16, p. 1335), et celle de MM. Brochet et Cambier, à l'hydroxylamine (*C. R.*, t. 120, p. 449), qui paraissent mériter la préférence, n'ont pas encore été expérimentées sur des dissolutions d'aldéhyde formique renfermant, comme impuretés ou comme falsifications, d'autres produits.

L'auteur s'est proposé d'en étudier la valeur, concurremment avec deux nouvelles méthodes, en les appliquant à l'analyse de dissolutions de formaldéhyde additionnées d'autres produits (aldéhyde acétique, acétone, aldéhyde benzoïque).

La première des deux nouvelles méthodes est basée sur la grande oxydabilité de l'aldéhyde formique en solution alcaline : à une semblable dissolution, on ajoute une dissolution d'iode, puis une quantité de lessive de soude suffisante pour que la liqueur garde une coloration jaune clair. Au bout de dix minutes, la réaction est terminée ; on sursature alors par de l'acide chlorhydrique et on dose l'iode restant.

La deuxième méthode a pour point de départ la propriété que possède l'aldéhyde formique, de donner avec le cyanure de potassium un produit d'addition. Lorsqu'on ajoute une solution concentrée de cyanure de potassium à de la formaline (aldéhyde formique du commerce), on observe une élévation notable de la température. Le produit d'addition, qui prend naissance, réduit déjà à froid une dissolution d'azotate d'argent, mais si l'on acidule d'abord l'azotate d'argent, avec quelques gouttes d'acide azotique, de façon que le liquide ait encore une réaction acide après l'introduction du produit d'addition, il ne se formera pas de précipité de cyanure d'argent : si l'aldéhyde est en excès dans le produit, tandis qu'avec un excès de cyanure de potassium, le produit sera formé de 1 molécule d'aldéhyde et de 1 molécule de cyanure ; il se forme peut-être la combinaison potassique de l'oxycétonitrile ? Pour le dosage de l'aldéhyde, on mélange le produit d'addition à une dissolution titrée et acide d'azotate d'argent ; on filtre, et l'on dose l'excès d'argent, dans une partie aliquote du liquide, à l'aide du sulfo-cyanure d'ammonium (voir les détails de l'opération dans le mémoire original).

Ces deux méthodes, ainsi que celle de MM. Brochet et Cambier, furent étudiées avec des dissolutions de formaldéhyde très étendues qui, sous le volume de 500 centimètres cubes, contenaient respectivement de l'aldéhyde acétique, de l'acétone et de l'aldéhyde benzoïque.

La méthode de Legler, employée avec des dissolutions de même composition, mais plus concentrées, fut modifiée par l'auteur de la manière suivante : après vingt-quatre heures, le mélange d'aldéhyde formique et d'ammoniaque fut sursaturé avec de l'acide chlorhydrique titré, et l'excès de cet acide fut dosé à l'aide de soude.

Les conclusions de ce travail sont les suivantes :

La méthode à l'iode, à cause de sa rapidité et de sa facilité d'exécution, doit être préférée lors du dosage de l'aldéhyde formique dans des dissolutions pures ; dans ce cas, on peut aussi se

servir avantageusement de la méthode de MM. Brochet et Cambier ainsi que de celle au cyanure de potassium.

Cette dernière, combinée avec la méthode à l'iode, donne les meilleurs résultats lors du dosage de l'aldéhyde formique dans des dissolutions qui renferment d'autres produits aldéhydiques. Au point de vue de l'exactitude, la méthode de Legler est bien inférieure aux trois autres.

E. BURCKER.

Sur le dosage de la matière grasse dans le lait; H. FRESENIUS (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 31; 1.97). — *Etude comparative des résultats que l'on peut obtenir, par le procédé de Gerber, celui de Babcock, et par la méthode pondérale.* — D'après cette dernière, le lait, mélangé avec du sable quartzeux, était évaporé à siccité et l'extrait sec était épuisé au moyen de l'éther dans un appareil à déplacement; après évaporation de l'éther, le résidu était maintenu pendant une heure à 100° et pesé.

Suivant le procédé de Gerber, on mélange dans un flacon spécial 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré ($D=1,82$ à $1,83$), 1 centimètre cube d'alcool amylique et 11 centimètres cubes de lait; le flacon est bouché avec un bouchon en caoutchouc, agité fortement, puis soumis pendant cinq minutes à l'action de la force centrifuge dans le centrifugeur de Gerber. On lit ensuite le nombre de divisions occupées par la couche de matière grasse dans la partie amincie et graduée du flacon, et l'on obtient ainsi directement la proportion centésimale de beurre contenue dans le lait.

Le procédé de Babcock consiste à introduire dans de petits flacons ouverts 17^{cc},6 de lait et 17^{cc},5 d'acide sulfurique de 1,82 de densité; on maintient ces flacons, pendant un quart d'heure en les agitant souvent, dans un bain-marie chauffé à 60-70°; puis on les soumet, pendant dix minutes, à l'action de la force centrifuge dans un appareil spécial faisant 1,500 tours à la minute; on les retire alors et on y verse une quantité d'eau chaude suffisante pour amener la couche butyreuse dans le col gradué; on les soumet encore pendant une minute à l'action de la force centrifuge et on détermine sur la graduation le nombre de divisions occupées par la matière grasse. Ce chiffre indique la proportion pour cent de beurre contenue dans le lait. Les résultats, obtenus à l'aide de ces trois procédés, ont été parfaitement concordants.

E. BURCKER.

Sur le dosage du phénol dans les savons; Gr. KHLOPINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 782; fasc. 8, 1895). — On

la propriété que possède le phénol d'être entraîné par un de vapeur d'eau, après décomposition du savon par l'acide étendu; en même temps que le phénol, il passe toutes acides organiques volatils contenus dans les graisses, les dans la fabrication des savons de toilette et médicaments mélanges rendent inexact le dosage du phénol par la de Koppenhaar et complètement impossible la posée ou ode calorimétrique.

supprimer cette cause d'erreur, le produit distillé est traité carbonate alcalin et le phénol est extrait par l'éther; on suite doser par pesée ou par la méthode de Koppenhaar.

ctitude de ce procédé est suffisante : des expériences sur on contenant 3 0/0 de phénol ont donné 2,7 à 2,8 0/0.

A. CORVISY.

le dosage de l'ergot de seigle dans la farine; A. MILLER *Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 824; fasc. 8, 1896). — L'auteur a examiné une farine ne contenant qu'une faible quantité (au plus 0,1 0/0, d'après une expérience de vérification méthode de Hofmann) et qui, cependant, donnait à l'extrait que préparé par le procédé de Jacoby une coloration rose nette, aussi intense que si la proportion d'ergot eût été de 1 0/0. Un fait analogue avait déjà été signalé par Krause (*Pharm. Zbl.*, 1892, p. 684). Dans la farine étudiée par l'auteur, on a vu des débris de l'enveloppe du grain ayant une teinte bleuâtre, se colorant en rouge par l'alcool acidulé et communiquant même teinte à l'extrait alcoolique. Il ne se manifeste aucune différence entre les réactions colorées de cette farine et celles de la farine pure pour des solutions concentrées. Dans ces conditions, l'extrait alcoolique de la farine prend une couleur rouge avec une teinte rose très nette, tandis que l'ergot fournit une coloration brune. Il y a aussi une différence dans les spectres d'absorption. La solution faite avec la farine laisse passer une proportion relativement grande de rayons bleus (entre les lignes F et D) et absorbe une partie des rayons jaunes que la solution d'ergot absorbe en totalité. Pour la farine, une forte absorption commence immédiatement après la ligne D, tandis que la première bande nette d'absorption pour l'ergot se trouve à égale distance des D et E; puis vient une partie plus claire (maximum de transmission) vers la ligne b; suivie d'une absorption incomplète, mais uniforme, du reste du spectre.

A. CORVISY.

Sur la combustion du gaz d'éclairage, au contact de surfaces refroidies; F. HABER et A. WEBER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 3090; 14.12.96). — III. *Contribution à la décomposition et la combustion des carbures d'hydrogène.* — La combustion du gaz, dans les flammes brûlant librement et sans vaciller, n'entraîne qu'une perte inappréciable de produits combustibles.

Au contact de surfaces refroidies, cette perte devient très notable, d'après les expériences de Lewes. L'auteur, dont les conclusions sont entièrement différentes, attribue les résultats de Lewes à ce fait que l'air de combustion n'accédait pas librement à la flamme.

L'appareil dont il s'est servi lui-même évite ce défaut. Il consiste en un vase de fer blanc refroidi par un courant d'eau intérieur et sous le fond duquel brûle un bec Bunsen de 16 millimètres de diamètre. Une bande circulaire de métal forme un réservoir temporaire d'où les produits de la combustion sont aspirés par un tube latéral. Après dessiccation sur l'acide sulfurique concentré et l'anhydride phosphorique, l'acide carbonique est absorbé. Les gaz traversent alors un tube capillaire chauffé au blanc, puis une série d'absorbants tarés où ils abandonnent l'eau et l'acide carbonique formés dans le tube capillaire. Le résidu est réuni dans un ballon, puis mesuré. Les résultats obtenus sont consignés dans un tableau, dont les principaux facteurs sont :

La teneur en air, déterminée par aspiration et analyse du gaz contenu dans la cheminée du brûleur ;

Le rapport de l'acide carbonique formé dans le tube capillaire, à l'acide carbonique total ;

La teneur en oxyde de carbone des produits de combustion dans l'hypothèse que cet oxyde de carbone s'est transformé complètement en acide carbonique, par son passage dans le tube capillaire.

Ces déterminations, appliquées à divers foyers industriels, énoncés dans le tableau, permettent d'apprécier leur degré de perfection.

La recherche qualitative des parties constituantes du gaz provenant de la combustion, indique la présence d'oxyde de carbone, d'hydrogène en faible proportion, et d'un peu de méthane.

Ce dernier était reconnu par combustion fractionnée. A cet effet, les gaz, dépouillés d'eau et d'acide carbonique, étaient conduits à travers un serpentín bourré de fil de palladium et plongé dans du soufre bouillant. L'eau et l'acide carbonique, produits de nouveau, étaient arrêtés dans des tubes absorbants. Une combustion totale

du sur l'amiante platinée, donnait un dernier chiffre d'acide ique et d'eau.

apport $\frac{C}{H}$, trouvé dans la dernière opération, était égal à

d'où l'auteur déduit la présence vraisemblable de méthane. conclusions générales de ce travail sont les suivantes :

flammes en contact avec une paroi froide fournissent des insignifiantes d'oxyde de carbone, dans le cas d'une teneur en air.

que cette teneur est faible, la quantité d'oxyde de carbone est hygiéniquement dangereuse, mais la perte de calorique, aut de ce chef, n'a pas d'importance. Elle s'élève à 3 0/0 a, dans des circonstances très défavorables.

efficacité réel, que l'on constate alors, doit être plutôt attribué à la température de la flamme ainsi qu'à la formation de suie coke sur la surface de refroidissement, ce qui entraîne une tion croissante de chaleur par cette surface. H. COPAUX.

les conditions qui influent sur le dosage volumétrique midon au moyen d'une solution d'iode; Fannie T. LITTF (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 44; 12.1.97). — Le dosage midon au moyen des solutions titrées d'iode est considéré dement comme très imparfait (Frésenius, *Zeit. f. anal. Ch.*, p. 697).

après les recherches de l'auteur, on peut doser colorimétriquement l'amidon au moyen d'une solution d'iode dans l'iodure de ammon, à condition qu'il n'y ait pas de matières albuminoïdes sence et que les deux liqueurs que l'on compare, aient sent la même teneur en amidon.

es ces conditions on peut constater que lorsqu'on ajoute des tes croissantes de solution d'iode à une quantité donnée lon, on arrive à un maximum de coloration très facilement uible. Ce maximum est indépendant de l'excès d'iode et de pérature dans une limite de 5°. Mais il varie sensiblement d dilution; l'eau exerce, en effet, une action de dissociation dure d'amidon. Il résulte de là que cette méthode de dosage t être que d'un usage très restreint.

lure d'amidon est décoloré complètement par le chloroforme mpare de l'iode.

P. FREUNDLER

age de l'antipyrine; C. KIPPENBERGER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 659; décembre 1896). — Ce procédé de dosage est basé

sur la précipitation de l'antipyrine à l'aide d'une dissolution titré d'iode.

Manceau, le premier, a employé ce réactif pour la détermination quantitative de ce médicament (*Répert. de Pharm.*, 1889, p. 23) mais son procédé ne donne pas toujours des résultats satisfaisants.

L'auteur, en reprenant l'étude de la réaction qui se produit au contact de deux corps, est arrivé aux conclusions et au procédé suivants :

Lorsqu'une dissolution d'antipyrine dans l'eau pure ou dans l'eau acidulée est traitée par une dissolution d'iode dans un iodure alcalin, il se forme un iodhydrate d'iodure d'antipyrine $C^{11}H^{12}AzO.IH.I_2$, qui se présente sous l'aspect d'une masse grasse brune, incristallisable, insoluble dans l'eau pure et dans l'eau acidulée, soluble dans l'alcool, dans le chloroforme et surtout dans l'acétone ; la présence de l'acide iodhydrique et des iodures augmente sa solubilité dans l'eau. La séparation de cette combinaison est complète, si l'on emploie une quantité d'iode suffisante et l'on peut ainsi séparer l'antipyrine de la phénacétine, du salicylate, de l'acétanilide, des sels d'aniline, surtout si l'on opère en présence d'une petite quantité d'un acide minéral (HCl).

D'après la composition du précipité, 2 équivalents d'iode correspondent à 1 molécule d'antipyrine, ce qui fait que 21^{cc},8 de la dissolution 1/20^e normale d'iode correspondent à 0^{cc},1 d'antipyrine.

Pour le dosage, qu'il s'agisse de dissolutions d'antipyrine dans l'eau, ou bien de préparations pharmaceutiques contenant ce corps, il convient d'opérer, autant que possible, avec des solutions concentrées ; on y ajoute un léger excès, exactement mesuré, de la dissolution 1/20^e normale d'iode [contenant, par litre, 10 grammes d'iodure de potassium et 40 centimètres cubes d'acide iodhydrique de $D = 1,7$ (52 O/O IH)], et on agite fortement le mélange jusqu'à ce que la partie liquide soit complètement limpide. Le liquide est séparé du précipité qui reste collé aux parois du vase, par filtration à travers un filtre de coton de verre et d'asbeste, et l'iode est dosé dans une partie aliquote, à l'aide d'une dissolution 1/20^e normale d'hyposulfite de soude, avec l'empois d'amidon comme indicateur.

A cause de la légère solubilité de l'iodhydrate d'iodure d'antipyrine dans l'acide iodhydrique et les iodures, il faut, lorsqu'on veut effectuer des dosages absolument rigoureux, déterminer la correspondance du titre de la solution d'iode vis-à-vis d'une dissolution d'antipyrine de composition connue. Cette méthode peut être employée au dosage de tous les sels d'antipyrine, spécialement le salicylate (salipyrine du commerce).

E. BURCKER.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

sur quelques nouveaux générateurs de gaz; Thomas N. STON (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 1057; 27.8.96). — L'auteur décrit trois appareils destinés à la production d'hydrogène, d'acide sulfhydrique, carbonique, etc. Variétés d'appareils connus.

P. FREUNDLER.

sur un appareil destiné à séparer les extraits d'alcaloïdes; Charles PLATT (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 1104; 10.96). — Lorsqu'on épuise certains extraits avec du benzène de l'éther, on obtient souvent des émulsions qu'il est très difficile d'éclaircir. L'auteur obtient des résultats satisfaisants en traitant ces extraits sur du coton placé dans un entonnoir cylindrique; ce dernier est introduit lui-même dans le bouchon d'une cloche à filtration rapide.

P. FREUNDLER.

sur une disposition commode des fioles jaugées; W. WISLIENUS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 278; 8.2.97). — La disposition indiquée précédemment par l'auteur (*Ibid.*, t. 29, p. 2442) avait été déjà proposée par M. Giles (*Chem. News*, t. 69, p. 99).

L. BOURGEOIS.

sur les constantes diélectriques de mélanges de liquides; E. LINEBARGER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 131-135). — Les observations ont été faites à la température de 20° au moyen de l'appareil de M. Nernst; elles ont porté sur dix mélanges de liquides organiques: benzène-éther éthylique, benzène-acétate d'éthyle, benzène-tétrachlorure de carbone, toluène-benzoate d'éthyle, toluène-térébenthine, toluène-sulfure de carbone, chloroforme-tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone-tétrachlorure de carbone, sulfure de carbone-chloroforme, éther éthylique-sulfure de carbone.

Les valeurs observées de la constante diélectrique sont généralement plus petites que les valeurs calculées au moyen de la règle des mélanges. Si l'on porte en abscisses la composition du mélange et en ordonnées la valeur de la constante diélectrique, la courbe ainsi obtenue montre dans quelques cas un point d'inflexion, mais

les observations de l'auteur sont trop peu nombreuses pour permettre la détermination exacte de ces points singuliers.

P. DUTOIT.

Différences de potentiel entre gaz et liquides ; F. B. KIRK (Zeit. phys. Ch., t. 19, p. 625-656). — Les travaux récents de Lenard, Thomson, lord Kelvin et Usener ont démontré l'existence d'une différence de potentiel à la surface de séparation entre gaz et liquides. Des gouttes de liquide tombant sur un obstacle se chargent généralement d'une certaine quantité d'électricité, positive ou négative, qui est plus considérable dans le cas de l'eau ou de solutions aqueuses de corps organiques que dans le cas de solutions électrolytiquement dissociées.

Ce phénomène a été attribué à la formation d'une double couche à la surface du liquide.

L'auteur a mesuré, au moyen d'un électromètre Bichal et Blondin légèrement modifié, les différences de potentiel des éléments suivants :

$$n\text{KCl} / \text{liquide A} / \text{air} / \text{liquide B} / n\text{KCl}$$

et

$$n\text{KCl} / \text{liquide A} / \text{liquide B} / n\text{KCl}$$

qui permettent de déterminer la force électromotrice du système A/air/B quand on connaît la différence de potentiel A/B.

Les valeurs absolues des différences A/air, B/air, C/air, etc., ont été calculées en admettant, d'après M. Lenard, qu'il n'y a pas de différence de potentiel entre l'air et une solution de NaCl 0.011 0/0.

Les corps suivants, à différentes concentrations, ont fait l'objet des expériences de l'auteur : acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, formique, acétique et butyrique ; sulfate de soude ; alcool éthylique et amylique ; benzoate d'éthyle, camphre, éther.

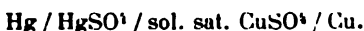
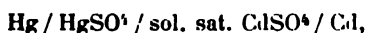
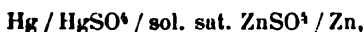
Les différences de potentiel entre les solutions fortement dissociées et l'air sont généralement petites, mais de signes différents. L'addition d'un composé organique augmente la chute de potentiel et cette propriété est parallèle à la propriété de diminuer la tension superficielle.

L'air a été remplacé dans quelques expériences par le gaz d'éclairage ou l'hydrogène, sans que cela ait influé sensiblement sur les résultats.

P. DUTOIT.

Force électromotrice et équilibre de partage ; A. LUTHER (Zeit. phys. Ch., t. 19, p. 529-571). — L'auteur traite par le calcul les équilibres de séparation, dans le cas d'électrolytes et de

ytes. De ces considérations théoriques sont déduites un certain nombre de règles, en particulier que : la force électromotrice des éléments formés de solutions saturées en équilibre avec divers solvants ne dépend pas de la nature de ces derniers dissolvants. Cette dernière loi a été vérifiée expérimentalement, aux températures de 1° et 20°, pour les éléments suivants :



Les dissolvants étaient l'alcool méthylique et l'alcool éthylique en solution aqueuse, à des concentrations variant entre 0 et 50 0/0. La force électromotrice de ces éléments dans les mêmes solvants a été déterminée pour des solutions décimolales et centimolales. On constate alors que la force électromotrice diminue avec la dilution de l'alcool, et que les solutions en équilibre avec l'alcool méthylique le sont aussi avec l'alcool éthylique de même concentration.

Les différences de potentiel $\text{Hg} / \text{HgSO}_4$ ont été déterminées dans l'alcool méthylique et dans l'alcool éthylique en solution aqueuse ; elles diminuent rapidement avec la concentration de l'alcool et sont considérables pour l'alcool éthylique que pour l'alcool méthy-

P. DUTOIT.

Force électromotrice et équilibre de partage : réclamation de priorité ; A. H. BUCHENER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 328). L'auteur rappelle ses publications sur le sujet (*Electrochem.*, janvier 1896 ; *Chem. Zeit.*, janvier et mai 1896) dans lesquelles il a formulé les mêmes règles que M. Luther.

P. DUTOIT.

Les changements de volume adiabadiques de solutions ; MOYSE et G. TAMMANN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 1-19). La théorie mécanique de la chaleur donne une relation qui permet de calculer les changements de température que subit un corps soumis à un changement de volume adiabatique, quand on connaît son coefficient de dilatation et sa chaleur spécifique à pression constante.

Cette relation est, pour les solutions peu concentrées :

$$\Delta_v T = \frac{100}{100 - z} \int_{\Delta K + p_1}^{\Delta K + p_2} \frac{T}{Ec_{\Delta K + p}} \cdot \frac{dv}{dT} dp,$$

dans laquelle z est la proportion centésimale du corps dissous, ΔK la différence des pressions internes du dissolvant et du corps dissous.

Les auteurs ont trouvé que les valeurs expérimentales de Δ concordent avec les valeurs théoriques, dans le cas de solutions aqueuses à diverses concentrations de NaCl et de KCl, mais qu'elles sont légèrement trop faibles dans le cas de solutions d'acide sulfurique et de sulfate de zinc.

Les expériences ont été effectuées entre les pressions de 1 et 500 atmosphères.

Les changements de température ont été déterminés au moyen d'une nouvelle méthode basée sur les conductibilités électriques. Soit ω_p la résistance d'une solution à la pression p et à la température t ; on abaisse brusquement la pression à une atmosphère et l'on mesure la résistance ω_1 à la nouvelle température $t-x$. La différence entre la résistance ω_1 à t° et à $t-x^\circ$ permet de calculer le changement de température x quand on connaît la relation qui existe entre la conductibilité de la solution et la température.

Cette méthode a l'avantage d'être expéditive, mais sa sensibilité (0.01-0.02 environ) ne paraît pas être très grande. P. DUTOIT.

Influence de la pression sur la vitesse de réaction; V. ROTHE et MUND (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 168-180). — L'inversion du sucre et la catalyse de l'acétate de méthyle et de l'acétate d'éthyle, aux pressions de 1-500 atmosphères, ont fait l'objet des expériences de l'auteur.

Il a constaté : 1° que la vitesse de réaction dans l'inversion du sucre diminue d'environ 10/100 pour chaque augmentation de pression de 100 atmosphères; 2° que la vitesse de réaction dans la saponification des acétates de méthyle et d'éthyle augmente d'environ 20 0/100 entre 1 et 500 atmosphères.

Ces résultats contredisent l'opinion généralement admise que la pression influe seulement sur la force de l'acide; ils s'accordent mieux avec l'hypothèse admise par Arrhénius pour expliquer l'accélémentation rapide de la vitesse de réaction avec la température.

P. DUTOIT.

Sur la vitesse des réactions gazeuses; E. COHEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 303-307). — L'auteur insiste sur l'influence généralement très grande qu'exercent les parois des vases sur la vitesse des réactions gazeuses. Des expériences sur la vitesse de décomposition de l'hydrogène arsénié à 310° montrent que la réaction

régulière que lorsque les parois du vase sont entièrement couvertes d'arsenic, ce qui a lieu au bout de 12-15 heures.

cette propriété n'est pas exprimée dans la formule $\frac{dC}{dt} = -kC^n$

posée par M. Storch (*Bull. Soc. ch.*, 3^e série, t. 16, p. 1011), pour cela ne paraît pas justifiée.

L'auteur trouve également prématurée l'hypothèse admise par Storch pour expliquer les valeurs anormales de n (9 et 12) dans l'action entre l'oxygène et l'hydrogène.

P. DUTOIT.

Sur les poids atomiques de l'azote et de l'arsenic; Joseph HIBBS (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 1044; 1906). — Le poids atomique du molybdène a été déterminé, comme on sait, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique à travers du molybdate de sodium; le chlorure de molybdène se volatilise et l'on pèse le résidu de chlorure de sodium.

L'auteur s'est servi du même procédé pour déterminer les poids atomiques de l'azote et de l'arsenic. Ces deux métalloïdes se volatilisent quantitativement à l'état d'anhydrides azotique et arsénique lorsqu'on soumet les azotates et les arséniates à l'action du gaz chlorhydrique à des températures bien inférieures aux points de fusion des sels.

Le poids atomique de l'azote déterminé au moyen de l'azotate de potassium a été trouvé égal à $14,0118 \pm 0,000472$; et avec l'azotate de sodium $14,0116 \pm 0,000471$. On a pris comme bases les poids atomiques de l'oxygène (16), du potassium (39,11), du lithium (23,05); les densités de l'azotate de potassium (2,1), de l'azotate de sodium (2,26), du chlorure de potassium (1,99) et du chlorure de sodium (2,16).

Pour l'arsenic, l'auteur s'est servi du pyroarséniate de sodium, et obtenu le chiffre $74,9158 \pm 0,0022$.

P. FREUNDLER.

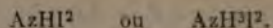
La constitution du soi-disant iodure d'azote; Fréd. CHATWAY (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1572; 1906). — Ce long mémoire porte presque entièrement sur des considérations théoriques voulant des faits déjà connus, est surtout destiné à retenir le lecteur qui fera l'objet des recherches de l'auteur.

celui-ci discute d'abord les diverses formules attribuées au corps appelé iodure d'azote :



Après avoir étudié minutieusement l'action de divers corps, et

plus particulièrement de l'eau et de l'acide chlorhydrique et l'iodure d'azote, il conclut en proposant, pour cette substance, les formules



Cette dernière s'accorde mieux avec les observations déjà faites

A. HÉBERT.

Chaleur de dissolution du chlorure de sodium; E. v. STAUB (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 159-168). — L'auteur détermine à 18°, la quantité de chaleur λ_m absorbée par la dissolution d'un gramme de NaCl dans une solution de composition centésimale dont la masse soit assez considérable pour que la concentration ne soit pas changée par l'addition d'un gramme de NaCl. Les mêmes valeurs de λ_m , depuis $m=0$ à $m=s$ solution saturée, ont été calculées à 0° et à 50° au moyen des observations de Staub et de Winkelmann. On constate que seules les chaleurs totales de dissolution décroissent avec la température, tandis que les valeurs de λ_m croissent avec la température pour des solutions concentrées.

La chaleur de dissolution d'un gramme de NaCl dans une solution saturée est positive à 0° (+4,5 C) et négative à 18° (−10 C); elle doit passer par la valeur 0 à une température intermédiaire.

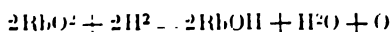
L'auteur calcule, d'après des observations de Winkelmann, que les nitrates de soude et de potasse se comportent comme le chlorure de sodium, c'est-à-dire donnent aussi, aux fortes concentrations, des valeurs positives de la dérivée $\frac{d\lambda_m}{dt}$. Ces valeurs sont toujours négatives pour les dissolutions de KCl et de AzH^4Cl . R. DUTOIT.

Sur le bioxyde de rubidium; H. ERDMANN et P. KETNER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 294, p. 55 à 71; 21.11.96). — Les auteurs préparent le rubidium par l'action du magnésium sur l'hydride RbOH ; M. Winkler avait déjà indiqué cette réduction comme celle du carbonate de rubidium [*Bull.* (3), t. 3, p. 700] et montre que dans ce dernier cas il se forme à côté du métal du carboxyle de ruthénium très explosif. Pour effectuer la réduction, on ne peut pas opérer dans du verre le rubidium en déplaçant le silicium. Les auteurs font usage de tubes en fer forgé de 1 mètre de longueur de 15 millimètres de diamètre intérieur, avec une épaisseur de parois de 3 millimètres recourbés à 15 centimètres de l'une des extrémités, sous un angle de 125°. Par la longue branche, introduit un tampon de copeaux d'acier, puis un mélange

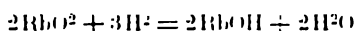
nes de RbOH sec et de 10 grammes de magnésium en le tube étant chauffé dans un courant d'hydrogène et la banche plongeant dans de la paraffine liquide). On chauffe très peu, d'arrière en avant ; la réaction s'établit et l'hydrogène de RbOH se dégage ; on termine en portant le tube au compris la courbure. Le rubidium distille dans la paraffine sous forme métallique ; le rendement est de 84 0/0, le surplus séminé dans le tube, en raison du peu de volatilité du rubidium ainsi obtenu a une densité de 1,522 à 15° et 0,5 comme l'a indiqué M. Bunsen.

Le rubidium absorbe l'oxygène sec déjà à froid (des pesées faites dans l'azote pur et sec) pour donner le bioxyde. L'opération se fait dans un vase en verre au fond duquel se trouve une capsule plate en *aluminium* (le verre, la porcelaine, le platine, l'argent sont tous attaqués par le rubidium en combustion ; il ne résiste au métal fondu comme à son oxyde). On remplit le tube de gaz hydrogène sec, qu'on remplace après l'opération du rubidium par de l'azote, afin de procéder à la pesée. On substitue alors l'oxygène à l'azote. Le rubidium absorbe ce gaz en s'échauffant mais sans ignition ; le métal en excès fond et ressemble à de l'or fondu, puis il noircit et diminue de volume. A partir de ce moment l'absorption d'oxygène se poursuit pour recommencer activement vers 500°. La masse diminue de nouveau de volume et forme un liquide épais qui cristallise au refroidissement en lames brunes. Ce bioxyde est très dur, ne prend ni ne perd de l'oxygène à aucune température, il ne peut pas exister d'oxyde Rb_2O ou RbO .

Le rubidium et l'eau sur RbO_2 fournit du peroxyde d'hydrogène et l'hydrogène agit à une douce chaleur d'après l'équation :



avant :



admise par M. Michaelis pour la réduction de K_2O . En effet, le rubidium ne donne qu'un oxyde, RbO_2 , qui se forme à froid, tandis que le potassium ne fixe l'oxygène sec qu'à 30-80° et le sodium seulement à une température élevée. On ne peut donc admettre, comme le veut la théorie de Mendéléeff que les oxydes R_2O sont caractéristiques des alcalins n'est pas justifiée. Le lithium seul donne cet oxyde d'une manière incontestée, tandis qu'il y a des réserves à l'existence des oxydes K_2O et Na_2O . ED. WILLM.

Sur quelques sels doubles de rubidium ; H. ERDMANN et K. KETNER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 294, p. 71-79 ; 21.11.96). — Ces recherches ont été entreprises dans le but de trouver un moyen de séparation de K et Rb, mais elles sont restées infructueuses sur ce point. Par contre elles établissent une analogie plus grande entre l'ammonium et Rb qu'entre l'ammonium et K. L'alun de fer et de rubidium [*Bull.* (3), t. 12, p. 1279] ne fond qu'à 53° tandis que le sel potassique fond déjà à 33° et le sel ammonique à 43-44°. La volatilité rapproche aussi les sels de Rb des sels de AzH^4 .

Phosphite double $PO^3MgRb + 6H^2O$. — Précipité volumineux devenant cristallin (forme de trapèzes réguliers), soluble dans l'eau étendue et chaud ; indécomposable par l'eau bouillante, qui décompose le sel potassique.

Carbonate double acide $Mg \begin{matrix} CO^3H \\ CO^3Rb \end{matrix} + 4H^2O$. — Obtenu en chauffant au bain-marie à 60°, dans un courant de CO^2 , une solution de CO^3RbH avec CO^3Mg (1). Il ressemble aux sels correspondants de K et de AzH^4 ; mais il se distingue du premier par son efflorescence rapide.

Chlorure de rubidium et tétrachlorure de plomb Rb^2PbCl^4 . — Il se prépare comme le sel d'ammonium et, comme lui, constitue un précipité cristallin jaune [*Friedrich, Bull.* (3), t. 12, p. 55], offrant les mêmes réactions.

Ce composé peut servir à doser approximativement le rubidium. Il est beaucoup plus stable que le chloroplombate de potassium qui est déjà décomposé par une très petite quantité d'eau, avec séparation de PbO^2 ainsi que par HCl qui en sépare $PbCl^2$; par l'ammoniaque déjà à froid ; par l'alcool à 96 centièmes avec dégagement à chaud d'aldéhyde. Cette dernière réaction et celle de HCl n'ont pas lieu avec le chloroplombate de rubidium ; celle de AzH^4 ne se produit qu'à chaud. Malgré ces différences, la combinaison ne peut pas servir à séparer Rb de K, mais elle peut servir à purifier le chlorure de rubidium renfermant 1 à 2 0/0 KCl . Pour cela, on prépare le chloroplombate en prenant pour 19 grammes de chlorure de rubidium, 25 grammes $PbCl^2$ et 470 grammes de HCl fumant qu'on sature de chlore. Le précipité jaune est ensuite fondu pour être transformé en chloroplombite Rb^2PbCl^4 qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline radiée incolore. On traite ce sel par l'eau bouillante et on précipite par H^2S la petite

(1) Ce carbonate $CO^3Mg.3H^2O$, fabriqué à Neustassfurt, est beaucoup plus facilement soluble que le carbonate ordinaire, il est microcristallin.

de plomb dissous. Par évaporation de la solution on le chlorure de rubidium pur, comme le montre l'examen spectroscopique.

ED. WILLM.

des vapeurs acides sur les sulfures métalliques ;

KELLEY et **Edgard F. SMITH** (*Journ. of Am. chem.*, t. 18, p. 2.10.96). — Lorsqu'on fait passer un courant de gaz hydrique ou bromhydrique sur du sulfure d'arsenic ou du d'antimoine, l'arsenic et l'antimoine se volatilisent complètement à l'état de chlorures ou de bromures. Il en est de même du sulfure d'étain SnS_2 qui se transforme en tétrachlorure SnCl_4 .

Le sulfure SnS est beaucoup plus difficile à volatiliser à l'état pur stanneux, mais malgré cela, la séparation des deux sulfures n'est pas possible au moyen du gaz chlorhydrique.

Cette méthode est applicable à certains sulfures naturels.

P. FREUNDLER.

la solubilité du sulfure de bismuth dans les sulfures

de bismuth : **George C. STONE** (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 9.11.96). — M. Stillmann a publié récemment que le sulfure de bismuth Bi_2S_3 est soluble dans le sulfure de potassium.

L'auteur a vérifié cette assertion : il a remarqué toutefois, que lorsqu'on précipite le sulfure Bi_2S_3 d'une solution acide, le précipité ne redissout pas dans le sulfhydrate de potassium lorsque celui-ci ne renferme pas un excès de soufre. La dissolution n'a pas lieu à chaud.

P. FREUNDLER.

l'hexabromure de tungstène ; **Herbert A. SCHAFER** et

F. SMITH (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 1098 ; 6). — Les auteurs ont préparé l'hexabromure de tungstène en faisant passer des vapeurs de brome sec sur du tungstène légèrement dans une atmosphère d'azote. Ce dernier a été purifié par un passage successif sur de l'acétate de brome, l'acide sulfurique, dans de la potasse et sur de l'anhydride hydrique ; il se charge ensuite de vapeurs de brome, se desorbent la dernière fois sur du chlorure de calcium et passe alors sur du tungstène qui est contenu dans un tube à combustion.

On observe la production de vapeurs brunes qui se condensent en parties froides du tube en un liquide ou en un dépôt cristallin bleu noirâtre qui se sublime facilement sous forme de vapeurs bleues.

Les dépôts les plus foncés sont constitués par du dibromure $TuBr_2$, tandis que l'hexabromure bleu est plus volatil.

Ce dernier composé se décompose lorsqu'on le chauffe à l'air en donnant naissance à des vapeurs blanches. L'eau le décompose également avec formation d'un oxyde de tungstène bleu. L'ammoniaque aqueuse dissout l'hexabromure; la solution ainsi obtenue est incolore.

P. FREUNDLER.

Sur la coloration artificielle des cristaux des sels haloïdes des métaux alcalins, sous l'action de la vapeur de potassium ou de sodium; F. GIESEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 156; 8.2.97). — M. Goldstein a observé (*Wied. Ann.*, t. 54, p. 371) que les sels haloïdes des métaux alcalins soumis à l'influence des rayons cathodiques prenaient des teintes plus ou moins vives. Diverses hypothèses ont été faites sur la cause de ces colorations; on les a rapprochées de la coloration bleue qui s'observe parfois sur le sel gemme, et dont la cause est inconnue.

L'auteur a réussi, par un procédé purement chimique et très simple, à faire apparaître de semblables colorations accidentelles. Il suffit de chauffer au rouge naissant des tubes scellés renfermant des cristaux soigneusement desséchés, avec du potassium ou du sodium métalliques, de telle sorte qu'ils soient baignés par la vapeur de ces métaux. Les cristaux prennent alors des nuances beaucoup plus vives que celles dues aux rayons cathodiques. Ces teintes ne dépendent pas de la nature du métal libre, mais bien de celle du sel; ainsi, le bromure et l'iodure de potassium se colorent en bleu de Prusse magnifique, le chlorure de potassium artificiel ou naturel en violet héliotrope foncé, le chlorure de sodium artificiel ou naturel en jaune ou brun. Les colorations ne sont pas purement superficielles, elles pénètrent à une certaine profondeur, particulièrement dans le cas du bromure de potassium; on peut teindre uniformément dans la masse des cristaux de ce dernier sel atteignant 1 centimètre. Les couleurs se conservent à l'air, même humide; on peut, sans les décolorer, laver les cristaux, soit à l'alcool, soit avec une solution saturée de leur propre substance, afin de les débarrasser des fragments de métal ou d'alcali qui pourraient adhérer à leur surface. Mais la solution des cristaux est toujours parfaitement incolore, de même aussi que les sels qu'on en fait recristalliser.

Chauffés à une température suffisante, les cristaux se décolorent; le même phénomène s'observe du reste sur les cristaux colorés par les rayons cathodiques, et aussi sur les cristaux de sel gemme

lorés naturellement. Un autre fait fort curieux doit être signalé : sujet de la décoloration par la chaleur du chlorure de sodium doré en jaune ou en brun. Avant que la teinte ne disparaisse complètement, on voit celle-ci virer au rose, puis à un bleu violacé magnifique, suivi d'un bleu franc, après quoi les teintes jaune brun apparaissent et les mêmes phases de nuances reviennent périodiquement un certain nombre de fois avant la décoloration entière, mais les gammes de nuances sont de plus en plus pâles. Chaque nuance se fixe d'une façon permanente, si l'on refroidit rapidement le cristal lors de son apparition. Les mêmes phénomènes s'observent aussi sur les cristaux colorés par les rayons cathodiques, ou encore sur les cristaux de sel gemme colorés naturellement. L'auteur pense que la cause de la coloration est la même dans les trois cas.

Il n'a cependant pas réussi à colorer par les vapeurs de potassium ou de sodium des cristaux de fluorine qui, sous l'influence des rayons cathodiques, prenaient aisément une coloration superficielle bleu violacé.

L. BOURGEOIS.

Sur la réduction des nitrososulfates ; E. DIVERS et T. HAGA (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1610-1620 ; 12.96). — Les auteurs avaient signalé, en 1885 (*Ibid.*, t. 47, p. 203), que la réduction des nitrososulfates en solution aqueuse par l'amalgame de sodium engendrait de l'hypoazotite et du sulfite de sodium, de l'oxyde azoteux, de l'hydroxylamine et de l'ammoniaque. Depuis, M. Duden a observé (*D. ch. G.*, t. 27, p. 3498) qu'il se fait en outre un peu d'hydrazine. Les auteurs ont repris l'étude de ce sujet.

Préparation du nitrosulfate de potassium. — Si l'union de l'oxyde azotique avec le sulfite de potassium est lente, cela tient uniquement à la très faible solubilité du gaz ; aussi convient-il de multiplier les surfaces de contact. Les auteurs disposaient la solution de sulfite de potassium (à 40 0 0 de sel avec addition de 5 0 0 de glucose) dans une série de quatre flacons coniques à fond très plat et telle sorte que la couche liquide eût dans chacun d'eux une épaisseur de 3-4 millimètres au plus. Avant de faire passer le oxyde d'azote, on a rempli les flacons d'hydrogène ; on use du même artifice lorsque la réaction est terminée, avant d'ouvrir l'appareil. Le sel se dépose graduellement sous forme de petits monceaux qui émergent du liquide et, au bout de quelques heures, on en eut en recueillir 70 grammes pour 100 centimètres cubes de solution. Pour les études ultérieures, le sel étant simplement essoré sur des plaques poreuses ; on pourrait l'obtenir en gros cristaux, en le

sante par l'addition membre à membre des équations précédentes
rès qu'on a respectivement multiplié les deux membres de cha-
ne d'elles par 3, 4, 2 et 2.

Les auteurs présentent aussi des considérations sur la constitution
s nitrososulfates ; ils ne pensent pas que ce soient de véritables
ls sulfonés, et rejettent la formule proposée par M. Raschig
 $\text{Az-Az} < \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{SO}_3 \end{smallmatrix} \text{K}$. Voir aussi leur mémoire antérieur (*Chem. Soc.*,
67, p. 452 ; *Bull.*, 3^e série, t. 14, p. 1181).

Ils donnent ensuite quelques observations sur la décomposition
nitrososulfate de potassium par l'alcool plus ou moins aqueux
la proportion d'éthylsulfate formé décroît à mesure que la quan-
ité d'eau est plus forte), et sur la température de décomposition
le sel chauffé à sec. La température donnée par Pelouze, soit 130°,
est vraisemblablement relative à un sel parfaitement sec chauffé
dans une atmosphère également bien sèche.

Les auteurs terminent en rappelant que c'est bien Pelouze qui a
décrit pour la première fois les nitrososulfates. H. Davy, auquel
certains chimistes rapportent l'honneur de cette découverte, en
avait probablement obtenu à l'état de mélange trente-cinq ans
avant Pelouze, mais il n'avait pu isoler aucun sel défini.

L. BOURGEOIS.

Sur le développement de la fabrication de la soude et des
industries accessoires qui s'y rattachent, au cours des vingt-
cinq dernières années : R. HASENCLEVER (*D. ch. G.*, t. 29,
p. 2861-2877 ; 11.1.97). — Nous nous bornerons à mentionner le
titre de ce travail, malgré son intérêt ; c'est une conférence faite à
la Société chimique allemande.

L. BOURGEOIS.

Sur la découverte de nouveaux éléments au cours des vingt-
cinq dernières années et sur les questions qui s'y rattachent ;
H. WINKLER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 6-21 ; 25.1.97). — Nous nous
bornerons à mentionner le titre de ce travail, malgré son intérêt ;
ce n'est pas un mémoire original proprement dit, mais une revue
sous forme de conférence faite à la Société chimique allemande.

L. BOURGEOIS.

Sur les sels minéraux contenus dans le melon d'eau ; George
PAYNE (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 1061 ; 28.11.96).
- Les cendres du melon d'eau renferment les proportions sui-

vantes de composés minéraux :

Anhydride sulfurique.....	4.41 %
Chaux.....	5.54
Magnésie.....	6.74
Soude.....	4.31
Potasse.....	61.18
Silice.....	2.15
Anhydride phosphorique.....	10.25
Chlore.....	4.91
Oxyde ferrique.....	0.48

La proportion de potasse est tout à fait anormale.

Le melon sec fournit 0,3338 0/0 de cendres. P. FREUNDLER.

Sur une réaction sensible et très simple de l'acide azoteux; Dr E. RIEGLER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 35, p. 677; décembre 1896). — Dans un tube à essai, on place 2 à 3 centigrammes d'acide naphthionique cristallisé (naphtylamine sulfonique), puis 5 à 6 centimètres cubes du liquide dans lequel on veut rechercher l'acide azoteux, et on mélange par agitation : on ajoute alors 2 à 3 gouttes d'acide chlorhydrique concentré, on agite de nouveau pendant une minute, puis on y fait couler lentement, en inclinant le tube, 20 à 30 gouttes d'ammoniaque ; même avec des traces d'acide azoteux, on verra se produire alors, à la limite de séparation, un anneau rose, et si l'on mélange le tout, il se colorera en rose, et même en rouge foncé, si la proportion d'acide azoteux est suffisamment élevée. La réaction est basée sur la transformation de l'acide naphthionique en acide diazonaphthalinesulfonique sous l'influence de l'acide azoteux ; ce composé, se combinant avec 1 molécule d'acide naphthionique et avec l'ammoniaque, donne naissance à un corps de couleur rose. Cette réaction peut être utilisée avec avantage, lorsqu'on veut rechercher les azotites dans les eaux, dans l'urine, dans la salive ; dans ce dernier cas, on dilue la salive avec cinq fois son volume d'eau distillée, on filtre et on opère comme ci-dessus avec 5 à 6 centimètres cubes de liquide. E. BURCKER.

Sur le dosage du soufre dans la fonte; Francis C. PHILLIPS (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 1079; 10.11.96). — Lorsqu'on traite la fonte par l'acide chlorhydrique et qu'on oxyde l'acide sulfhydrique qui se dégage pour le doser ensuite à l'état de sulfate de baryum, on obtient, d'après l'auteur, des résultats trop faibles. Cela proviendrait de ce que le soufre se trouve en partie à l'état de combinaisons qu'on ne peut oxyder. On remédie à ce défaut en

aisant passer les gaz qui se dégagent à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge avant de le faire barboter dans la liqueur oxydante. Dans certain cas particulier on suivra avec avantage une des méthodes suivantes :

Fonte blanche. — 15 parties de fonte blanche finement pulvérisée sont mélangées intimement avec 8 parties d'un mélange composé de : bioxyde de sodium (45 0/0), azotate de sodium (45 0/0) et carbonate de sodium (10 0/0); on chauffe le tout dans un creuset de platine. On peut employer également un mélange à parties égales d'azotate et de carbonate de sodium. La réaction est terminée en vingt minutes. Après refroidissement, on traite la masse par l'eau, et l'on chauffe la solution et le résidu au bain-marie pendant une heure avec de l'eau de brome concentrée. On filtre ensuite, on acidule avec de l'acide chlorhydrique pour éliminer la silice, et l'on évapore à sec. Le résidu est repris par l'eau, et traité par le chlorure de baryum pour précipiter l'acide sulfurique.

Fontes manganésifères. — Dans ce cas, on mélangera 1 partie de fonte finement pulvérisée avec 2 parties du mélange de carbonate et d'azotate de sodium, et l'on introduira le tout, par petites portions, dans un creuset de platine préalablement chauffé au rouge et renfermant 2 parties du même mélange.

Les résultats fournis par cette méthode sont supérieurs à ceux qu'on obtient en oxydant le soufre par l'acide azotique, ce qui tendrait à prouver que cette oxydation est incomplète.

P. FREUNDLER.

Sur une modification de la méthode de Gunning pour le dosage des nitrates; John FIELDS (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 1102; 20.10.96). — L'auteur dose les nitrates de la façon suivante :

L'échantillon est introduit dans un ballon renfermant 30 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 1 gramme d'acide salicylique : on chauffe doucement jusqu'à dissolution complète, et l'on ajoute à la liqueur du sulfure de potassium (7 gr.) par petites portions et en agitant fréquemment. On termine la réduction en chauffant à l'ébullition pendant une heure, puis on sursature par la soude, on distille et on recueille l'ammoniaque dans une solution titrée d'acide chlorhydrique.

P. FREUNDLER.

Sur le dosage du carbone dans le fer doux; Bertrand S. SUMMERS (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 1087; 31.10.96). — Lorsqu'on a affaire à des fers renfermant beaucoup de graphite, il

est avantageux d'oxyder le carbone par l'oxyde de cuivre plutôt que par l'acide chromique.

L'auteur se sert d'un tube en platine de 30 centimètres de longueur et de 1^{cm},5 de diamètre, dont la partie médiane est remplie d'oxyde de cuivre, et dont les extrémités sont entourées d'une enveloppe en cuivre qui sert de réfrigérant et où circule de l'eau froide. Le tube abducteur est soudé à l'or sur le tube en platine, il est de plus entouré d'amiante. On peut de cette façon chauffer le tube de platine au rouge, et le dosage de carbone est terminé au bout d'une heure.

P. FREUNDLER.

Sur la séparation de certains métaux au moyen du gaz chlorhydrique; J. BIRD MOYER (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 14, p. 1029; 26.9.96). — L'auteur a réussi à séparer le bismuth du cuivre et du plomb au moyen du gaz chlorhydrique qui entraîne le métal à l'état de chlorure BiCl_3 . L'acide bromhydrique peut être employé aussi, mais il est nécessaire de chauffer plus fort.

En général, l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique peuvent être employés que dans des cas restreints pour séparer les métaux les uns des autres; tandis que le gaz chlorhydrique fournit de bons résultats.

Le mode opératoire proposé par l'auteur est le suivant :

On produit le gaz chlorhydrique en faisant couler goutte à goutte de l'acide sulfurique à 66° dans de l'acide chlorhydrique concentré et on le sèche en le faisant passer dans deux flacons à acide sulfurique et dans une éprouvette à chlorure de calcium. Le gaz arrive ensuite dans un tube en verre de Bohême dans lequel se trouve la substance à analyser, contenue dans une nacelle de porcelaine. L'autre extrémité du tube est coudée à angle droit et plonge dans un flacon laveur rempli d'eau distillée.

Des essais comparatifs ont été faits avec les principaux oxydes métalliques, ils ont fourni les résultats suivants :

L'oxyde d'antimoine est volatilisé complètement à l'état de trichlorure SbCl_3 entre 150 et 190°.

L'oxyde de plomb est fixe au-dessous de 225°, et ne commence à se volatiliser qu'au-dessus de cette température. Pour séparer l'antimoine du plomb, on chauffera la nacelle à 200° pendant quelques heures.

L'oxyde de bismuth Bi_2O_3 est entraîné complètement à 130°; on pourra donc le séparer facilement du plomb en chauffant à 130-150°.

L'oxyde de cuivre se transforme superficiellement en chlorure CuCl_2 ; pour que la transformation soit complète, il est nécessaire

cler le contenu de la nacelle avec de l'acide chlorhydrique. arera l'antimoine du cuivre en chauffant l'échantillon à 175°, i courant de gaz très lent. A cette température, le chlorure re n'est pas volatil. Pour séparer le bismuth du cuivre, la ature de 180° est suffisante.

pyroarséniate de sodium est transformé par le gaz chlorhy- en un mélange de chlorure d'arsenic et de chlorure de fixe. L'arsenic pourra être séparé facilement du cuivre, de t et du carbone. Des essais ont été effectués avec le pyroar- de cuivre $\text{As}^3\text{O}^3\text{Cu}^3.2\text{H}^2\text{O}$ et avec l'arséniate d'argent. Dans ier cas, la réaction commence déjà à froid.

oxyde ferrique chauffé à 200° dans un courant de gaz chlor- se transforme en chlorure ferrique et en chlorure ferreux. mier seul se volatilise. On ne pourra donc pas séparer le fer enie.

oxyde de zinc se transforme à 200° en chlorure de zinc ZnCl^2 latil (?). La séparation de l'arsenic et du *cobalt* ou du *nickel* ue quantitativement à 120°. Des essais ont été effectués avec sur l'arséniate de nickel.

iccolite n'est pas attaquée sensiblement par le gaz chlorhy- à 200°; si on la dissout préalablement dans de l'acide azo- qu'on évapore la liqueur et qu'on traite le résidu de la même on peut volatiliser tout le tungstène et l'arsenic à une tem- re de 150°.

ourra donc employer avec succès le gaz chlorhydrique dans se des minerais.

P. FREUNDLER.

la séparation du bismuth et du plomb; Arthur L. BEN-
et **Edgar F. SMITH** (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18,
n° 2, 1906). — D'après M. Herzog, on peut séparer le plomb uth en précipitant le plomb sous forme d'acétate basique. auteurs préfèrent précipiter le bismuth à l'état de formiate e.

entralise la solution des azotates de plomb et de bismuth u carbonate de soude, et on ajoute une solution de formiate ium de densité 1,084, avec quelques gouttes d'acide for- puis on étend d'eau et l'on chauffe pendant quelques minutes lition; le précipité une fois déposé, on le filtre, et on le lave e l'eau bouillante; on le redissout dans de l'acide azotique et eprécipite de nouveau par le bicarbonate d'ammoniaque. Si nate de bismuth renferme encore du plomb, on le traite de u comme il a été indiqué plus haut.

P. FREUNDLER.

Sur la séparation du manganèse et de l'acide tungstique. Walter T. TAGGART et Edgard P. SMITH (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 1053; 2.10.96). — On ne peut pas séparer quantitativement le manganèse du tungstène au moyen du sulfure d'ammonium jaune, lorsque la liqueur renferme du chlorure d'ammonium, le sulfure de manganèse précipité entraîne mécaniquement tungstène.

Si l'on cherche à précipiter le manganèse par un carbonate alcalin en présence d'acide tungstique, on obtient des résultats trop faibles.

Le molybdène peut être précipité à l'état de sulfure, et de l'état d'acide molybdique MoO_3 . Pour transformer le sulfure en oxyde, on le calcine avec de l'acide oxalique anhydre.

P. FREUNDLER.

Sur la séparation du vanadium et de l'arsenic; Charles FIELD et Edgar P. SMITH (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 1051; 2.10.96). — Si l'on chauffe un mélange de vanadate et de pyroarséniate de sodium dans un courant de gaz chlorhydrique, les deux se transforment en chlorure de sodium, de vanadium et d'arsenic; ces deux derniers sont volatilisés. (En chauffant au contraire le sulfure de vanadium et du sulfure d'arsenic à 150° , dans un courant du même gaz, l'arsenic seul est volatilisé.) La séparation se fait quantitativement aux environs de 250° .

La vanadinite peut être analysée par ce procédé : l'arsenic et le vanadium sont volatilisés, tandis qu'il reste un résidu de chlorure et de phosphate de plomb.

P. FREUNDLER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la polymérisation des hydrocarbures de la série éthylénique; I. KONDAKOW (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 442; 21.12.96). — L'auteur a étudié une réaction qu'il a découverte : la condensation des hydrocarbures sous l'influence du chlorure de zinc avec les éthers monochlorhydriques correspondants.

Octylène. — L'auteur prépare l'isobutylène par l'action de la potasse alcoolique sur l'iodure d'isobutyle et le chlorure de butyle tertiaire par traitement de ce dernier avec l'acide chlorhydrique saturé à 0° , en tube scellé. Pour 10 grammes d'hydrocarbure, il

On prend 1 gramme de ZnCl_2 et opère la réaction moléculaire. Les tubes fermés pendant qu'ils sont dans un mélange réfrigérant (neige et sel) sont ensuite abandonnés à la température ordinaire. Si on met trop de chlorure de zinc, le tube s'échauffe fortement et il se fait des produits de polymérisation avancée. On opère selon ce qui a été indiqué, on obtient un produit qui, mis à la distillation sous pression de 21 millimètres, fournit ces fractions : 30-48°, 48-54°, 54-76°. Toutes ces fractions contiennent du chlore ; elles sont formées principalement : la première du tétrahydride (octylène), la seconde de son chlorhydrate, la troisième du dibutylène.

On ne pouvant se débarrasser par distillation des produits chlorés, on a traité le tout par l'oxyde d'argent et l'eau, en tubes scellés, pour éviter l'influence de l'air. Une partie du produit se dissout dans l'eau. La portion insoluble, rectifiée sur le sodium, se sépare en deux fractions 101-101°,7 et 177-178°, constituant respectivement le dibutylène et le tributylène.

Pour le dibutylène, on a $d_{0,0} = 0,7326$, $d_{20,20} = 0,7158$.

Le tétrahydride, chauffé au bain-marie en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique saturé à -20°, fixe HCl et fournit le chlorure d'octyle bout à 40°, sous une pression de 13 millimètres, sans aucune décomposition, mais qui, à la pression ordinaire, perd par la distillation beaucoup d'acide chlorhydrique.

$n_D^{20} = 0,8891$, $d_{18,18} = 0,8756$.

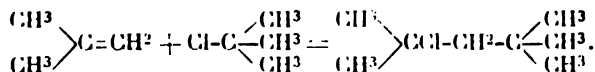
Le bromure d'octyle bout à 62°, sous 18 millimètres ; $n_D^{20} = 1,0624$, $d_{18,18} = 1,0471$.

L'iodure d'octyle bout à 108-109°, sous 15 millimètres ; $n_D^{20} = 1,1122$, $d_{17,17} = 1,0955$.

Ces produits sont identiques à ceux obtenus à l'aide de l'isodibutylène préparé par les méthodes ordinaires.

Ces portions solubles dans l'eau sont formées de triméthylcarbinol et d'un alcool octylique que l'auteur nomme *isodibutol*.

L'auteur s'explique la formation de l'isobutylène par le schéma



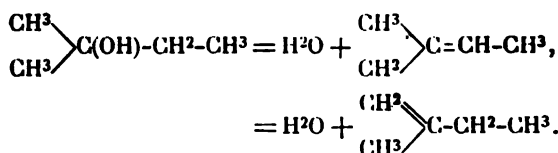
le dernier se décomposant à son tour en donnant l'un des corps



L'auteur pense que pour la plus grande part le produit qu'il obtenu possède la première formule. L. BOUVEAULT.

Sur la polymérisation des carbures éthyléniques d'I. KONDAKOW (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 454 ; 21.12.96). L'auteur a fait porter ses expériences sur les divers ainylènes.

Condensation du triméthyléthylène. — On prépare cet hydrocarbure soit en décomposant l'alcool amylique tertiaire par l'acide sulfurique étendu, ou par l'acide oxalique (Kahlbaum), soit traitant son iodure par la potasse alcoolique, mais, dans tous cas, il se fait, outre le triméthyléthylène, son isomère, le méthéthyléthylène dissymétrique.



Le mélange des deux hydrocarbures a été traité par l'élé chlorhydrique de l'alcool amylique tertiaire et le chlorure de z et le produit de la réaction soumis à la rectification qui a fou les portions 86-154°, 154-159° et 50-80°, sous 12 millimètres. première contient surtout du chlorure d'amyne tertiaire, la seco est formée de diamylène et la troisième d'un chlorure de déc

Cette troisième portion, traitée par l'oxyde d'argent et l'é fournit un alcool tertiaire, d'odeur voisine de celle de l'isobu traitée par la potasse alcoolique, elle fournit principalement diamylène et une petite quantité d'un éther diamyléthylque.

Le diamylène bout à 157-159° ; $d_{0/0} = 0,7836$; il ne diffère de celui préparé par Erlenmeyer et Wischegradski au moyen l'acide sulfurique étendu.

Le chlorhydrate (chlorure de décyle) bout à 87°, sous 19 millimètres ; $d_{0/0} = 0,9011$, $d_{14,5/14,5} = 0,8894$.

Le bromhydrate (bromure de décyle) bout à 99-101°, s 18 millimètres ; $d_{0/0} = 1,0420$, $d_{18/18} = 1,0071$.

L'iodhydrate (iodure de décyle) bout à 114-116°, sous 16 millimètres ; $d_{0/0} = 1,2490$, $d_{14,5/14,5} = 1,12340$.

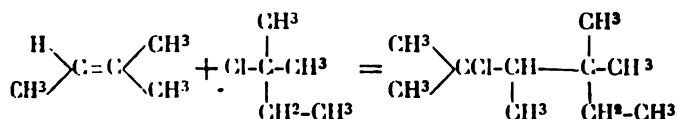
Tous ces dérivés halogénés, traités par la potasse alcoolique redonnent le décylène primitif.

L'iodhydrate, traité par l'oxyde d'argent, fournit à côté diamylène son hydrate, un alcool décylque tertiaire, qui b

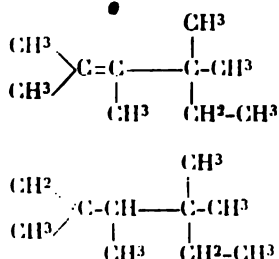
94-192° et forme un liquide incolore de forte odeur camphrée ;
 $d_4^{20} = 0,8380$.

Traité par l'isocyanate de phényle, il donne une combinaison cristallisée qui, lavée au benzène et recristallisée dans un mélange alcool et d'acétate d'éthyle, fournit deux sortes de cristaux, des prismes courts et des aiguilles qui se subliment sans fondre à 214° constituent le *phényluréthane de l'alcool décyclique*.

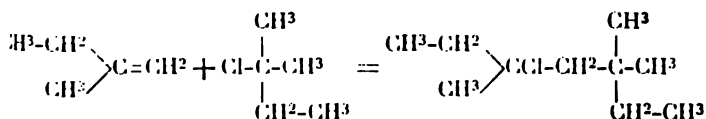
Le diamylène et les dérivés obtenus sont certainement des isomères. Le triméthyléthylène réagit sur le chlorure d'amyne suivant le schéma



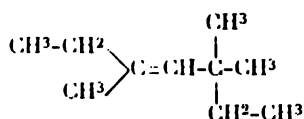
Le chlorure de décyle, se décomposant, peut donner naissance à deux hydrocarbures différents :



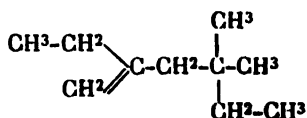
De son côté, le méthyléthyléthylène dissymétrique se condense suivant l'équation



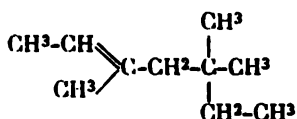
produisant un second chlorure de décyle qui peut, lui, en perdant l'acide chlorhydrique, fournir trois hydrocarbures différents :



IV



V



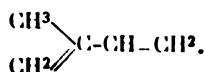
Afin de se rendre compte de l'action du méthyléthylène dimétrique, l'auteur l'a préparé à l'état de pureté à l'aide de l'alcool amylique primaire actif. Cet alcool a été extrait par la méthode Lebel de l'alcool amylique commercial, transformé en éther iodurique qui a été décomposé par la potasse alcoolique.

Le méthyléthyléthylène ainsi obtenu bout à 31-32°; il a été lui-même par le chlorure amylique tertiaire et le chlorure de zinc il a fourni un décylène bouillant à 157-157°,3; l'auteur pense qu'il constitue un corps unique, de constitution correspondant à la formule III; $d_{0,0} = 0,7878$, $d_{21/21} = 0,7729$. L. BOUVEAULT.

Constitution de l'isoprène; W. IPATIEFF et N. WITT (*Journ. l. prakt. Ch.*, t. 55, p. 1; 1.97). — La distillation du caoutchouc de Para fournit l'isoprène bouillant de 33 à 38°. C'est traité par une solution acétique d'acide bromhydrique en excès à froid. Il se fait un mélange de bromhydrates que l'on sépare par la distillation fractionnée sous pression réduite. Une petite portion passe avant 74° sous 16 millimètres et presque tout à 74-75°. La première portion est formée de bromure amylique tertiaire prenant d'une petite quantité de triméthyléthylène qui accompagne l'isoprène et élève son point d'ébullition.

La portion principale est formée de bromure de β -diméthylméthyléthylène $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \text{---} \text{CBr-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$, identique à celui qu'on obtient dans les mêmes conditions à partir du diméthylallène. Les mêmes constantes et se transforme comme lui en β -diméthyltriméthylèneglycol bouillant à 201-203°.

L'isoprène ne possédant pas les réactions des hydrocarbures alléniques et fournissant le bromhydrate succinique doit donc avoir pour constitution



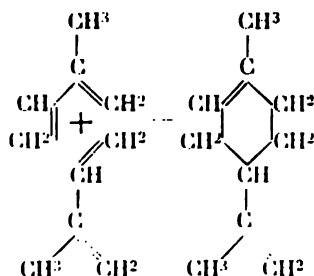
L. BOUVEAULT.

Constitution et synthèse de l'isoprène; W. IPATIEFF (*Journ. prakt. Ch.*, t. 55, p. 4; 1.97). — Le bromure de β -diméthyl-triméthylène, qu'il soit préparé à l'aide du diméthylallène ou de l'isoprène, se conduit de manière identique vis-à-vis de la potasse alcoolique.

La réaction, presque explosive au début, se régularise à la fin et donne naissance à un hydrocarbure bouillant à 32-33°, possédant l'odeur caractéristique de l'isoprène, ne donnant aucune des réactions des hydrocarbures acétyléniques ou alléniques et ayant pour composition C^5H^8 .

On a vérifié que l'acide bromhydrique le retransforme dans le bromure primitif et l'on a obtenu avec lui et l'acide hypochloreux une dichlorhydrine $C^5H^{10}Cl^2O^2$ qui est cristallisée, fond à 81° et est identique à celle qui a été obtenue à partir de l'isoprène par Favorsky et Mokiensky (*Chem. Zeitung.*, 1895, n° 101).

Cette synthèse établit également, comme le mémoire précédent, la constitution de l'isoprène. Sa transformation en dipentène, qui a été réalisée par Bouchardat, s'exprime alors par le schéma



L. BOUTEVAULT.

Contribution à l'étude des hydrates d'alcool; H. P. BARENDRECHT (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, 234-242). — Les observations que l'on possède sur les hydrates d'alcool sont peu concordantes entre elles. Mendéléef trouve que la courbe des densités de mélanges d'alcool et d'eau présente 3 maxima correspondant aux concentrations de 17.56 0/0, 46 0/0 et 88.46 0/0 d'alcool, tandis que Pickering obtient une courbe régulière.

En général, la concentration d'un mélange d'alcool et d'eau pour laquelle les constantes physiques passent par un minimum ou par un maximum varie avec la température, ce qui rend douteux l'existence des hydrates $C^2H^6O \cdot 12H^2O$ et $C^2H^6O \cdot 3H^2O$ obtenus par Mendéléef à l'état cristallisé.

L'auteur s'est proposé d'étudier les cristaux obtenus en refroidissement.

dissant des solutions d'alcool et d'eau. Jusqu'à la concentration de 50 0/0 (— 40°), les corps obtenus présentent tous les caractères de la glace; ensuite il se forme de gros cristaux hexagonaux, de couleur laiteuse, dont la composition exacte n'a pu être déterminée par l'analyse à cause de la difficulté de filtrer le liquide épais mais qui, selon toutes probabilités, sont encore de la glace.

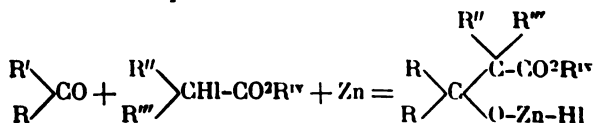
A la concentration de 75 0/0 la forme cristalline est complètement changée, il se dépose de gros cubes, se comportant à la lumière polarisée comme un milieu isotrope.

La composition de ces cristaux n'a pu être déterminée par l'analyse, mais l'auteur admet que c'est une modification de la glace hexagonale, analogue à celle qui a déjà été observée quelquefois dans les cristaux de neige. Le fait que des solutions aqueuses d'alcool propylique, d'alcool allylique et d'aldéhyde cristallisent également dans le système cubique rend l'hypothèse probable.

Les conclusions qui se dégagent de ces expériences sont que jusqu'à la concentration de 75 0/0, les mélanges d'alcool et d'eau ne déposent pas d'hydrates solides.

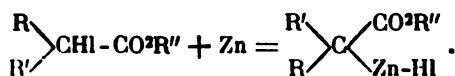
P. DUTON.

Sur la synthèse des acides β -hydroxylés; S. REFORMATSKY
(*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 469; 21.12.96). — L'auteur a découvert en 1890 une méthode générale de synthèse des acides β -hydroxylés par l'action du zinc sur un mélange d'un éther acide α -halogéné et d'une aldéhyde ou d'une acétone. Il se fait un produit d'addition de trois corps, suivant le schéma



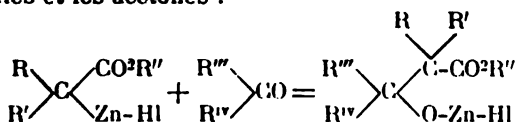
où HI représente un des trois métalloïdes halogènes.

Les recherches de l'auteur et de ses élèves l'ont conduit à établir que cette réaction se faisait en deux phases: la première était l'action du zinc sur l'éther de l'acide α -halogéné, qui s'opère suivant l'équation

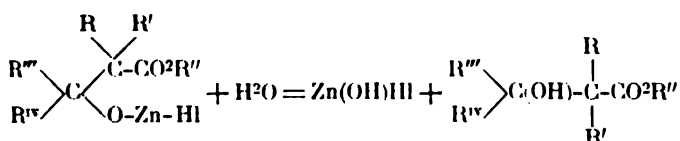


On a pu, en effet, isoler et analyser la combinaison organozincique correspondant aux éthers α -bromoisobutyrique et α -bromovalérique.

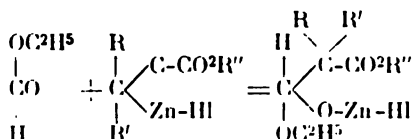
C'est cette combinaison qui réagit à son tour avec addition sur les aldéhydes et les acétones :



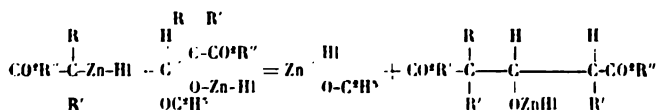
Quand on traite par l'eau le produit d'addition visqueux qui a pris naissance, il se décompose en sous-sel de zinc et éther de l'acide β -hydroxylé.



Le formiate d'éthyle se prête également à la réaction en remplaçant les aldéhydes et les acétones ; il faut alors admettre une phase supplémentaire. On a, en effet :



mais le produit formé réagit sur une seconde molécule du composé organométallique



que l'eau décompose en donnant un éther d'un acide β -oxyglutarique plus ou moins substitué, mais symétrique.

En un mot, la réaction des éthers des acides halogénés se passe avec les mêmes phases que la réaction bien connue de l'iodure d'allyle dans les mêmes conditions.

L'auteur a fait sur ce sujet un grand nombre d'expériences, en variant les éthers halogénés et les aldéhydes ou les acétones.

Les réactions lui ont donné des rendements très variés et, dans certains cas, des produits inattendus. Il résume les résultats obtenus dans un tableau.

On voit d'après ce tableau que, tandis que le chloracétate réagit

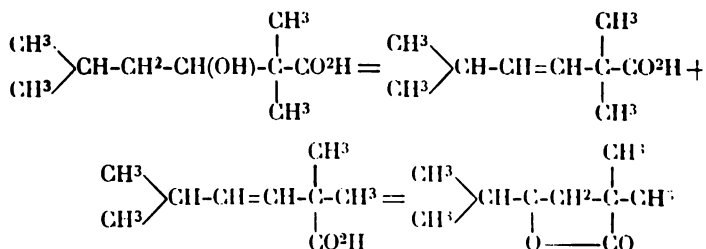
aisément sur les acétones et pour ainsi dire pas avec les aldéhydes; au contraire les éthers des autres acides réagissent beaucoup plus facilement sur les aldéhydes que sur les acétones.

L. BOUVEAULT.

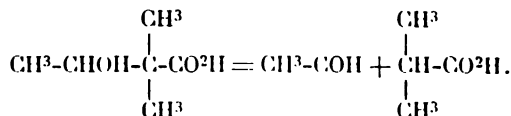
Sur la décomposition des acides β -hydroxylés; S. REI MATSKY (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 477; 12.96). — 1° *Ac alcools secondaires*. — Les acides β -hydroxylés se décomposent très généralement par ébullition avec l'acide sulfurique étendu d'eau et acides $\alpha\beta$ non saturés.

L'oxhydrile placé en β s'en va donc avec un atome d'hydrogène attaché à l'atome de carbone α . Si l'atome de carbone α a ses atomes d'hydrogène substitués par des radicaux, il ne peut plus faire d'acide $\alpha\beta$ non saturé. Trois réactions sont alors possibles se passent même quelquefois simultanément.

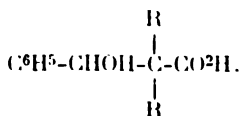
On voit bien l'atome d'hydrogène qui doit partir avec l'oxhydril pris à un atome de carbone γ et il se fait alors un acide β saturé, aisément transformable en lactone.



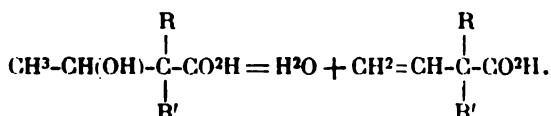
Ou bien l'acide hydroxylé se décompose en aldéhyde et saturé, produisant la réaction inverse à celle qui lui a donné naissance.



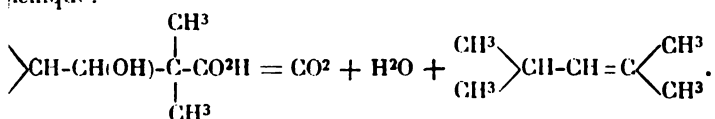
Cette réaction se passe surtout avec les acides dérivés de l'aldéhyde ordinaire ou de l'aldéhyde benzylique. Avec les acides dérivés de cette dernière, il ne peut, en effet, jamais se produire de γ -lactone.



On sait aussi que les acides non saturés à double liaison terminale sont très difficiles à obtenir, et ce sont les seuls que puisse donner l'aldéhyde éthylique

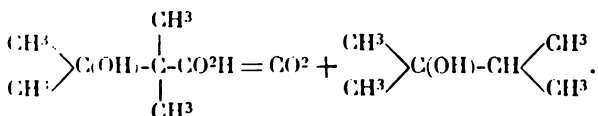


Enfin, l'acide β -hydroxylé peut perdre son carboxyle à l'état d'acide carbonique, fournissant un atome d'hydrogène en α qui va à l'état d'eau avec l'oxhydrile en β et laisse un hydrocarbureoléfinique.



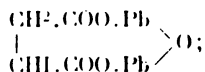
Cette réaction se fait surtout dans le cas des acides dérivés de l'aldéhyde benzyle et de l'aldéhyde isobutylique.

Acides-alcools tertiaires. — Les acides β -hydroxylés dérivés des acétones ont leur oxhydrile tertiaire. Leur mode de décomposition ne diffère pas beaucoup des précédents. Ils forment, quand est possible, l'acide $\alpha\beta$ non saturé. Quand cette réaction ne se fait pas, ils fournissent une lactone ou un alcool tertiaire



hydrocarbure non saturé correspondant. L. BOUVEAULT.

Sur l'acide monoiodosuccinique; H. BRUNNER et E. CHUARD
Ch. G., t. 30, p. 200; 8.2.97. — Les auteurs ont signalé autrefois à l'occasion de recherches sur l'absorption de l'iode par les végétaux, qu'il se formait de l'acide monoiodosuccinique qu'ils ont isolé à l'état de sel basique de plomb



qui se décompose en solution aqueuse concentrée ainsi que lorsqu'on le chauffe en éliminant du iodure de plomb et, traité par l'acide et l'eau, fournit de l'acide malique. Les auteurs ont cherché

à préparer synthétiquement l'acide monoiodosuccinique pour le comparer à celui dont ils avaient constaté la formation, ils l'ont obtenu le mieux, mais à l'état de sel de plomb seulement, en faisant réagir l'iodure de potassium sur l'acide monobromosuccinique en solution dans l'alcool absolu et à la température ordinaire, puis le traitant par l'acétate de plomb. Le sel de plomb ainsi préparé est exactement semblable à celui qu'ils avaient retiré des végétaux après absorption d'iode.

L'acide libre n'a pu être isolé, il se décompose déjà à la température ordinaire par évaporation de sa solution alcoolique avec élimination d'iode et formation d'acide fumarique. F. REVERDI

Sur la préparation du malonate d'éthyle; W. A. NORTON (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 1105; 29.10.96). — D'après l'auteur, on obtient de meilleurs résultats dans la préparation du malonate d'éthyle en procédant de la façon suivante :

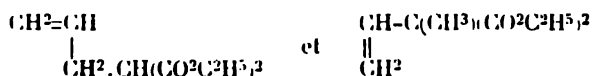
On dissout 100 grammes d'acide monochloracétique dans 200 centimètres cubes d'eau et l'on ajoute 90 grammes de bicarbonate de soude en chauffant vers 55-60°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. On ajoute alors 80 grammes de cyanure de potassium grossièrement pulvérisé, on agite énergiquement, jusqu'à ce que la réaction soit terminée, et l'on chauffe doucement jusqu'à 130°. On laisse ensuite refroidir la masse, qu'on concentre et qu'on introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et renfermant 40 centimètres cubes d'alcool. On ajoute à la solution par petites portions, un mélange refroidi de 160 centimètres cubes d'alcool et de 160 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Il se dégage alors de notables quantités d'acide chlorhydrique; on termine la réaction en chauffant le ballon pendant une heure au bain-marie, puis on refroidit rapidement, on ajoute 200 centimètres cubes d'eau, on filtre, on lave le résidu de sels avec de l'éther qu'on ajoute à la liqueur filtrée. Celle-ci est épuisée plusieurs fois avec de l'éther, l'extract éthéré est lavé au carbonate de soude puis évaporé, et le résidu est fractionné sous pression réduite. On obtient ainsi du premier jet du malonate d'éthyle très pur. L'auteur n'indique toutefois pas le rendement. P. FREUNDLER.

Sur la constitution de l'acide vinaconique; Rich. MARBURY (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 294, p. 89-134; 21.11.96). — L'acide vinaconique étudié par Røeder [*Bull.* (2), t. 45, p. 386], puis par M. Perle junior sous le nom d'acide triméthylène-dicarbonique (*Bull.* t. 46, p. 664) peut être envisagé comme l'acide vinylmalonique.

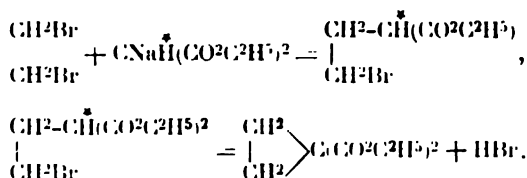
$\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}(\text{CO}^2\text{H})^2$ ou comme l'acide *triméthylène-dicarbonique*

$\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array} \rangle \text{C}(\text{CO}^2\text{H})^2$. Cette dernière interprétation, admise par M. Per-

kin, M. Franchimont et par M. Buchner se trouve confirmée par les recherches de l'auteur. — Si l'acide vinaconique était un acide vinamalonique on devrait en obtenir les homologues soit par l'action de l'éther malonique sodé sur les homologues du bromure d'éthylène, soit par l'action des homologues de l'éther malonique sodé sur le bromure d'éthylène. On obtiendrait ainsi avec les homologues immédiatement supérieurs, par exemple deux homologues isomériques de l'éther vinaconique :



Si au contraire l'acide vinaconique constitue l'acide triméthylène-dicarbonique, ses homologues ne peuvent s'obtenir que par les homologues de $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$ et l'éther malonique sodé, et non avec les homologues de ce dernier tel que l'isosuccinate d'éthyle sodé ; en effet, la formation du triangle triméthylénique a lieu aux dépens du dernier atome d'hydrogène méthylrique :

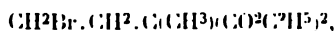


L'action du bromure de propylène sur le malonate d'éthyle sodé confirme cette manière de voir. Il ne se forme qu'un seul

acide bibasique, l'acide méthylvinaconique $\begin{array}{c} \text{CH}_3.\text{CH} \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array} \rangle \text{C}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)_2$.

1. Action de l'isosuccinate d'éthyle sur le bromure d'éthylène.

— Le produit de la réaction de $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$ sur l'éther isosuccinique, additionné d'une solution à 40° d'éthylate de sodium dans l'alcool, est l'éther γ -brométhylisosuccinique

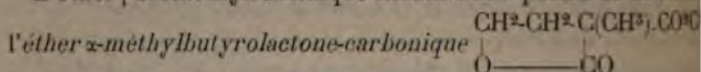


liquide distillant à 134-135° (pression de 8^{mm}) accompagné d'éther

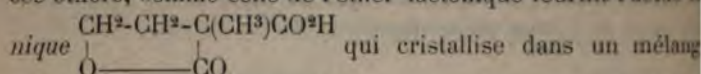
diméthylbutanetétracarbonique $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)_2 \end{array}$ cristalli-

sable en grandes tables orthorhombiques et distillant à 195-200° (8mm) [Kitzing (3), t. 14, p. 723]. — L'éther γ -chloréthylsuccinique, obtenu comme l'éther bromé, distille à 127-128° (9mm).

L'éther γ brométhylsuccinique chauffé à 210° perd C²H⁵Br et fournit

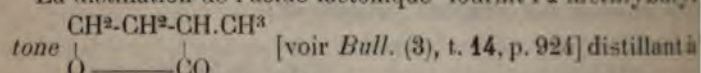


qui distille à 262-263° (755mm). C'est un liquide ne se concrétant à -18°; D=1,1559 à 0°; =1,1366 à 19° (eau à 4°). — L'éther chloré se comporte comme l'éther bromé. — La saponification de ces éthers, comme celle de l'éther lactonique fournit l'acide lactonique



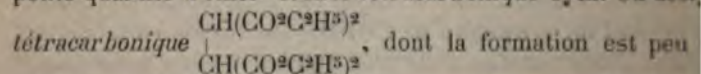
CS² et de CHCl³ en grands prismes clinorhombiques fusibles à 100°; solubles dans l'alcool, l'éther, presque insolubles dans CS². Le sel de baryum (C⁶H⁷O⁴)²Ba + 4H²O se dépose en croûtes cristallines; le sel de Ca (4H²O) moins soluble cristallise en aiguilles étoilées. Le sel d'argent cristallise par refroidissement. La saturation de l'acide lactonique par la baryte fournit le sel de l'oxy C⁶H⁸O⁵Ba + 3H²O cristallisable en lamelles nacrées.

La distillation de l'acide lactonique fournit l' α -méthylbutyrolactone



c'est un liquide soluble dans l'eau, de 1,0623 de densité à 15°; qui saturé par la baryte donne l' α -méthyl- γ -oxybutyrate de baryum (C⁸H¹⁰O³)²Ba cristallisable en courtes aiguilles solubles dans leur poids d'eau; le sel de Ca est en aiguilles soyeuses, ainsi que le sel d'argent.

II. Action du malonate sodé d'éthyle sur le bromure de styrène. — L'éther méthylviniconique qui est le principal produit de la réaction [Bull. (3), t. 14, p. 925] est un liquide limpide, solidifiable à -18°, D=1,0382 à 18°,5. Il est accompagné d'une petite quantité d'éther éthane-tétracarbonique sym. ou acét.



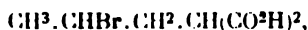
importante. Il se sépare en aiguilles soyeuses du produit brut distillé à 200-210° (8mm); il fond à 75°, comme le produit déjà décrit par MM. Conrad et Bischoff.

L'acide méthylviniconique (1-méthyl-2,2-triméthylène-diacétique), séparé du sel de Ba après saponification de l'éther avec la baryte, cristallise le mieux dans l'eau, qui en dissout son poids

se dépose de sa solution benzénique chaude en aiguilles soyeuses, solubles dans l'éther. Il fond à $113^{\circ},5$. Le sel acide de Ba ($C^6H^7O^4Ba + 3H^2O$) cristallise en prismes aplatis ou en tables, solubles dans 2 à 3 parties d'eau. Le sel neutre $C^6H^6O^4Ba + 2H^2O$ cristallise dans le vide en croûtes composées de petits rhomboédres. Le sel $C^6H^6O^4Ca + 2H^2O$ cristallise en petits prismes vitreux. Le sel $C^6H^7O^4Ag$ cristallise en prismes clinorhombiques; le sel $C^6H^6O^4Ag$ est un précipité cristallin. L'auteur montre dans un tableau les différences qu'offrent l'acide méthylvinacétique et son isomère l'acide allylmalonique de Conrad et Bischoff.

Action de HBr concentré sur l'acide méthylvinacétique. —

Cette action fournit l'acide bromopropylmalonique



que donne aussi l'acide allylmalonique. Soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme chaud, il cristallise dans ce dernier en croûtes dures fusibles à $107^{\circ},5$, dans le benzène froid en aiguilles. L'eau bouillante le transforme en acide valérolactone-carbonique, déjà décrit par M. Hjelt, dont le sel ($C^6H^7O^4Ba$), plus soluble à froid qu'à chaud, cristallise en lamelles; le sel de Ag est un précipité cristallin.

Acide méthylvinacétique et brome. — Le produit d'addition $C^4H^6Br^2.CO^2H^2$ se produit lentement, en solution chloroformique, et se dépose en grosses aiguilles incolores, fusibles à $130-131^{\circ}$ en se décomposant. Il cristallise dans l'éther en aiguilles; l'eau le décompose.

L'hydrogène naissant et MnO^4K sont sans action sur l'acide méthylvinacétique. L'acide azotique n'agit qu'au bout d'un certain temps; il y a alors dégagement de 3 molécules de CO^2 . — La distillation sèche de l'acide méthylvinacétique le dédouble en CO^2 et γ -méthylbutyrolactone ou valérolactone, huile jaunâtre distillant à 206° ; D = 1,057 à 18° , accompagnée d'acide 1,2-méthyltriméthylène

carbonique $CH^3CH^2CH^2CH^2CO^2H$ qui distille à $190-192^{\circ}$ (745^{mm}); c'est

un liquide mobile, caustique, à odeur d'acide butyrique; D = 1,015 à 18° . Le sel ($C^5H^7O^3Ca + 11/2 H^2O$) cristallise en amas hémisphériques d'aiguilles. Le sel de Ba ($2H^2O$) cristallise en aiguilles nacréées, solubles dans $1^{\circ},8$ d'eau froide; le sel de Ag est un précipité cristallin. Cet acide fixe le brome et donne un bromure cristallisé fusible à 55° . Cet acide est donc différent de l'acide éthylidène-propionique de Fittig et Fraenkel, ainsi que de l'acide allylacétique.

Préparation de la cyanamide; R. WALTHER (*Journ. f. pr. Ch.*, t. 54, p. 510; 12.96). — La préparation de la cyanamide par la désulfuration de la sulfo-urée au moyen de l'oxyde mercurique, est devenue très incommode à cause de la difficulté de le laver. L'auteur a remarqué que l'hydrate de plomb réalisait en présence des alcalis la désulfuration complète de la sulfo-urée.

Il dissout cette première dans une solution concentrée (1/5) de potasse et y ajoute peu à peu en refroidissant une solution concentrée (1/2) d'acétate de plomb. Pour 1 gramme de sulfo-urée il faut environ 5^{gr},5 d'acétate de plomb et 3 grammes de potasse en plaques.

Le sulfure de plomb est filtré et lavé, puis le liquide est neutralisé par l'acide acétique, fortement alcalinisé par l'ammoniaque et additionné de nitrate d'argent. Il se précipite la quantité théorique de *cyanamide argentique*, tout à fait insoluble dans l'ammoniaque concentrée et, par suite, exempte de dicyanodiamide argentique.

Si la préparation de la cyanamide argentique est des plus aisées, il n'en est pas de même de celle de la cyanamide libre.

Le traitement par l'hydrogène sulfuré du sel d'argent et évaporation de la solution ne donnent pas de bons résultats; l'agitation avec l'éther ne conduit pas non plus au but.

D'ailleurs, l'instabilité de la cyanamide en solution aqueuse est pas si grande que l'indiquent les ouvrages classiques. Une solution acétique avait à peine baissé de titre au bout de trois mois; les solutions alcalines, plus altérables, sont à peine modifiées au bout d'un jour.

La cyanamide est beaucoup plus instable à l'état de pureté faite, car elle fait alors fréquemment explosion. L. BOUYEAU

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

détermination du poids moléculaire des liquides ; J. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 265 ; 8.2.97). — L'auteur en revue les différentes méthodes qui ont été proposées pour déterminer les poids mol. des liquides. M. Traube a effectué un grand nombre de mesures dont les résultats sont consignés dans son mémoire original, et peuvent être résumés de la façon suivante : Les carbures, les chlorures de soufre, de phosphore, etc., les chlorures, bromures et iodures alcoylés, les éthers et les éthers oxydes, les nitriles, les aldéhydes, les alcools et les dérivés nitrés ont des molécules simples à l'état liquide. Les ac. gras sont totalement ou partiellement dissociés. Les poids mol. à l'état gazeux et à l'état liquide sont en rapport.

P. FREUNDLER.

quelques déterminations spectrométriques ; J. W. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 158 ; 8.2.97). — L'auteur a déterminé les réfractifs et les dispersions mol. d'un certain nombre de corps. Les résultats qu'il a obtenus sont réunis dans le tableau ci-dessous.

CORPS.	DENSITÉ (à 18°.)	POINT d'ébullition.	n_D .	M_w .	$M_v - M_w$.
éthyle.....	0,7183	35°	1,35296	22.31	0.33
propanol.....	0,8021	41,3	1,35220	19.08	0.43
acétate d'éthyle.....	0,8971	145	1,39034	39.14	0.89
carbonate d'éthyle.....	0,9197	67,2 (18°=)	1,39179	49.69	1.09
acétone.....	1,0065	113,5	1,40073	8.82	0.27
oxydhydrazine.....	0,7914	62,2	1,40503	18.58	0.60
acétylamine.....	0,7363	91	1,38030	28.61	0.76
éthylméthylhydrazine...	0,8040	50,5 (38°=)	1,42330	32.32	0.92

P. FREUNDLER.

la forme cristalline des corps actifs ; Hermann TRAUBE (*G.*, t. 30, p. 288 ; 24.2.97). — L'auteur répond à M. Walch (*G.*, t. 30, p. 98) en défendant énergiquement la loi de la racine carrée. Il reproche à ce savant d'avoir choisi comme exceptions à la loi, des corps actifs dans lesquels il est impossible de déceler l'activité.

CHIM., 3^e SÉR., T. XVIII, 1897. — Trav. étranger.

ler une hémiedrie quelconque, soit par les propriétés optiques, soit au moyen des figures de corrosion. D'après l'auteur, M. Walden aurait raison s'il avait pu mentionner un seul cas d'un corps acif en solution dont la symétrie optique ou géométrique eût exclu la possibilité d'une hémiedrie quelconque. Le raisonnement de M. Traube peut paraître quelque peu obscur. P. FREUNDLER.

Sur l'existence d'isomères purement chimiques parmi les composés de la chimie minérale; A. SABANEJEFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 285; 24.2.97). — Les sels d'ammonium sont isomériques de certains sels d'hydroxylamine. L'*hyposulfite d'hydroxylamine* $(\text{AzH}^2.\text{OH})^2.\text{S}^2\text{O}^3\text{H}^2$ n'est stable qu'en sol. On l'obtient en faisant réagir $(\text{AzH}^3\text{O})^2\text{SO}^4\text{H}^2$ sur BaS^2O^3 . La liqueur filtrée possède toutes les réactions des hyposulfites et de l'hydroxylamine. Mais lorsqu'on cherche à la concentrer par évaporation, elle se décompose en laissant déposer du S. Le *phosphite acide d'ammonium* $(\text{AzH}^4)\text{H}^3\text{PO}^4$ a été préparé par M. Amat (*Amat, C. R.*, t. 105, p. 809; Dufet, *Bull. Soc. min.*, t. 14, p. 206). M. Sabanejeff a obtenu l'*hypophosphite d'hydroxylamine* $\text{AzH}^3\text{OH}.\text{H}^3\text{PO}^2$ en mélangeant des sol. de BaHPO^2 et de $(\text{AzH}^3\text{O})^2.\text{SO}^4\text{H}^2$, ce sel se transforme rapidement en phosphite au contact de l'air. Si l'on cherche à concentrer la sol. au B.-M., elle se décompose par suite de la mise en liberté de AzH^3O , tandis qu'en l'évaporant dans le vide, on obtient des aig. hygroscopiques, très sol. dans H^2O , F. 92°. Le sel pur est inaltérable à l'air sec. Le phosphite acide d'ammonium et l'hypophosphite d'hydroxylamine possèdent le même poids mol. en sol. aqueuse. P. FREUNDLER.

Sur l'hydrazine, l'eau oxygénée et l'eau; J. W. BRUHL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 162; 8.2.97). — L'auteur cherche à démontrer que dans l'eau oxygénée, l'oxygène est tétravalent $\text{HO}\equiv\text{OH}$.

I. — La réfraction et la dispersion mol. vont en croissant de H^2O à H^2O^2 et de celle-ci à O. Cette variation n'est pas due à l'augmentation de la proportion d'O.

II. — L'hydrazine ne peut avoir pour formule $\text{H}^2\text{Az}\equiv\text{AzH}^2$, car dans ces conditions, son hydrate aurait pour constitution $\text{H}^3\text{Az}=\text{AzH}^2.\text{OH}$ ou $\text{H}^2.\text{Az}-\text{AzH}^3.\text{OH}$ et devrait avoir une réfraction très différente de celles de l'hydrazine $\text{H}^2\text{Az}\equiv\text{AzH}^2$ et de H^2O , car elle renferme une liaison simple ou double au lieu d'une liaison triple. Or, l'hydrate d'hydrazine a une réfraction mol. égale à 12.44; et la somme des réfractions mol. de Az^2H^4 est 12.58. M. Brühl en conclut que l'hydrate est une simple combinaison

mol. $\text{AzH}^2\text{-AzH}^2 + \text{H}^2\text{O}$, et que dans l'hydrazine elle-même Az est trivalent. Il en est de même des sels. Ce qui vient d'être dit à propos de l'hydrate d'hydrazine s'applique aussi à celui de l'éthylène diamine.

III. — L'hydrazine et les hydrazines substituées peuvent être considérées comme dérivant de deux molécules d'amine ou d' AzH^3 .

En effet, dans tous les cas qui ont été examinés, on trouve que la réfraction mol. de l'hydrazine est sensiblement égale à la somme des réfractions des amines, moins la réfraction H^2 .

Il résulte de ce qui précède que les hydrazines et les hydroxylamines se comportent de la même façon au point de vue optique et que leurs réfractions mol. sont sensiblement la somme des réfractions du groupement monovalent $\text{R}^2\text{Az} -$ et $-\text{OH}$. Il en est tout autrement dans le cas de H^2O^2 qui, si elle était constituée comme Az^2H^4 et comme AzH^3O , devrait avoir une réfraction mol. égale à celle de $2(\text{OH})$ diminuée de la réfraction de H^2 . Or on trouve pour H^2O^2 une valeur bien supérieure. M. Brühl en conclut que O est devenu tétravalent.

IV. — La réfraction atomique de Az est assez constante lorsqu'on la déduit par soustraction des réfractions mol. des hydrazines et des hydroxylamines substituées.

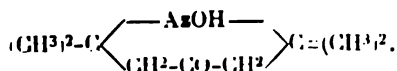
P. FREUNDLER.

CHIMIE ORGANIQUE

Sur l'action de l'hydroxylamine sur la phorone; C. HARRIES et Fritz LEHMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 230; 8.2.97). — La phorone ne donne pas l'oxime normale lorsqu'on la traite par l'hydroxylamine. La réaction s'effectue de façons très différentes suivant la quantité d'hydroxylamine employée et suivant T.

I. — A froid, 1 molécule de phorone s'unit à 1 molécule d'hydroxylamine pour donner naissance à une combinaison crist. en tables, sol. dans H^2O et dans les dissolvants organiques, qui réduit fortement la liq. de Fehling à froid.

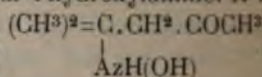
II. — En chauffant au B.-M. des proportions équimol. de phorone et d'hydroxylamine en présence d'un excès d'alcool, on obtient de la triacétone hydroxylamine



La triacétone hydroxylamine crist. dans l'éther de pétrole en ag. blanches, F. à 50-51°. Elle distille sans décomposition et possède des propriétés faiblement basiques. Elle réduit la liq. de Fehling à l'ébull. et se dissout dans l'eau bouill., les alcalis dilués et les ac. minéraux. Ces dernières sol. sont précipitées par les alcalis. La triacétone hydroxylamine fournit une *oxime* qui crist. dans l'éther de pétrole en ag. F. à 126-127°, sol. dans les ac. dilués, les alcalis et l'eau bouill. Elle réduit la liq. de Fehling à chaud.

III. — Lorsqu'on chauffe la phorone avec une sol. alc. renfermant 2 mol. d'hydroxylamine libre, pendant 24 heures au B.-M., on obtient une *base* répondant à la formule $C^9H^{18}Az^2O^2$, qui crist. dans l'éther de pétrole en prismes, F. à 101-102°. Cette substance ne fournit pas d'oxime, elle ne réduit pas la liq. de Fehling et n'est pas volatile avec H^2O . On peut la distiller par petites portions. Le *chlorhydrate* $C^9H^{18}Az^2O^2 \cdot 2HCl$ s'obtient en saturant de HCl une sol. étherée de la base. Il crist. dans l'alc. en ag. qui se décomposent, F. 165°. Le *dérivé diacétylé* $C^9H^{16}Az^2O^2(CO^2H^3)^2$ se prépare en traitant la base par l'anhydride acétique. Paillettes, F. à 141°, sol. dans l'éther de pétrole. En réduisant la base $C^9H^{18}Az^2O^2$ par l'amalgame en sol. sulfurique, on obtient un produit encore plus basique.

IV. — L'oxyde de mésityle réagit sur l'hydroxylamine. A froid, on obtient la diacétone hydroxylamine



P. FREUNDLER.

Sur le pouvoir rotatoire des solutions aqueuses d'acides aspartiques; Ellen P. COOK (*D. ch. G.*, t. 30, p. 294; 24.2.97)

— L'ac. aspartique est dextrogyre en sol. ac. et lévogyre en sol. alcaline. Les différents auteurs ne sont cependant pas d'accord sur le signe du pouvoir rotatoire de cet ac. lorsqu'il est dissous dans H^2O . La sol. de l'ac. aspartique dans H^2O a été déterminée à diverses températures :

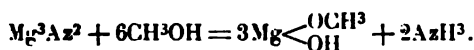
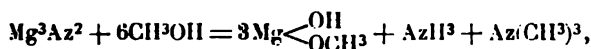
Température.	Solubilité.
20°5.....	0.61 %
31°5.....	0.72
46°0.....	1.43
70°0.....	2.22

Le pouvoir rotatoire de l'ac. aspartique a été déterminé à des T. variant entre 20° et 90°. Les sol. aq. d'ac. aspartique sont dextrogyres entre 20° et 75° et deviennent lévogyres à des T. plus élevées.

vées. Lorsqu'on ajoute aux sol. aq. d'ac. aspartique HCl ou SO^4H^2 (1 à 13 mol. pour 1 mol. d'ac. aspartique), le pouvoir rotatoire spécifique peut atteindre $+25^\circ$ et $+34^\circ$. Dans ce cas, la dissociation est nulle ou se fait dans un autre sens. Si, au contraire, la solution d'ac. aspartique renferme 2 ou 3 mol. de NaOH ou AzH^3 , elle devient fortement lévogyre (α_D) = $-9^\circ,1$ et $-10^\circ,4$ à 20° . La dissociation est favorisée par la présence des alcalis.

P. FREUNDLER.

Sur l'action de l'alcool méthylique sur l'azoture de magnésium; Emerich SZARVASY (*D. ch. G.*, t. 30, p. 305; 24.2.97). — Mg^3Az^2 ne réagit pas avec l'alc. éthylique ni avec l'iodure d'éthyle, même à 270° en vase clos. L'alcool méthylique réagit par contre assez vivement suivant les équations :



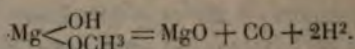
Les deux réactions ont lieu simultanément dans un rapport qui dépend de T. On obtient de l' H^2 , de l' AzH^3 , de la triméthylamine et un résidu grisâtre qui se décompose lorsqu'on le chauffe en donnant du CH^4 (11,5-43,6 0/0), CO (26,29-35,14 0/0) et H^2 (62,18-20,84 0/0). La matière blanche obtenue comme résidu dans ces opérations possède sensiblement la composition suivante :

Oxyde de magnésium.....	54.12-55.56 %
Carbone.....	17.54-17.81
Hydrogène.....	5.71-5.43
Oxygène.....	21.33-21.20

ce qui correspond sensiblement à la formule MgCH^4O^2 . Cette substance renferme de 8.12 0/0 H^2O interposée mécaniquement dont on peut la débarrasser en la desséchant dans un courant de Cl^2 ou de H^2 . Elle se transforme rapidement à l'air en $\text{Mg}(\text{OH})^2$; donne naissance à des gaz combustibles à flamme peu éclairante, lorsqu'on la calcine dans un creuset de Pt. Cette même substance est décomposée par H^2O et par les alcalis avec formation de $\text{CH}^3.\text{OH}$ et de $\text{Mg}(\text{OH})^2$; les ac. se comportent d'une façon analogue. Aussi l'auteur attribue-t-il à ce composé la formule d'un

oxyméthylate de magnésium $\text{Mg} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OCH}^3 \end{smallmatrix}$. Pour vérifier cette formule, il a étudié la décomposition de l'oxyméthylate dans le vide. Il a constaté qu'entre 350 et 370° , il se produisait un dégagement

régulier d'H² et de CO dans les proportions de 67.21 et 32,780/0, ce qui correspond exactement à l'équation



Cette décomposition est indépendante de T et H. P. FREUNDLER.

Remarque sur l'acide caféidine carbonique; Emil FISCHER et O. BROMBERG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 219; 8.2.97). — Pour préparer l'ac. caféidine carbonique, on agite le mélange de caféine et de KOH diluée pendant 3 ou 4 jours, au moyen d'une petite turbine. On transforme ensuite le sel de K de l'ac. en sel de Ca, on décompose ce dernier par H²S, et l'on évapore la liq. filtrée dans le vide, à T. de 40° environ.

On obtient ainsi un résidu crist. d'ac. caféidine carbonique pur. Cet ac. crist. dans l'acétone en aig. prismatiques incolores, F. 109° en se décomposant. Lorsqu'on le dissout dans de l'ac. acétique tiède et qu'on ajoute à la liq. un volume égal de benzène, on obtient après refroidissement un dépôt d'aig. incolores, F. 127-130°, et qui constituent une combinaison mol. d'ac. caféidine carbonique et de C²H⁴O². Cette combinaison se dissocie lorsqu'on la chauffe avec de l'acétone. Pour transformer l'ac. caféidine carbonique en caféidine, on chauffe 2 p. de l'ac. avec 12 p. de POCl³ à 115°, en tube scellé pendant 3 heures, on évapore le produit de la réaction, on reprend par H²O, on ajoute NaOH et on épuise la liqueur avec CHCl³.

P. FREUNDLER.

Sur le mésitylène de l'acétone; V. MEYER et W. MOLZ (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2831). — V. Meyer, en collaboration avec Pavia, a démontré que le triméthylbenzène, qui contient les substitutions en position symétrique, acétylé en présence de 6 part. de AlCl³, additionne deux radicaux acydyliques; tandis que le benzène et en général ses homologues, traités par la méthode de Friedel et Crafts, n'additionnent qu'un radical acydylique. V. Meyer a étendu cette réaction à l'étude des hydrocarbures. Hantzsch, admettant que le mésitylène, préparé au moyen de l'acétone, est un mélange de triméthylbenzène symétrique et d'un autre isomère, il devra donner par l'acétylation, en présence de AlCl³, un mélange de dérivé diacydylique et d'une monocétone. L'auteur a étudié les diverses fractions de 85 gr. d'un mésitylène, éb. 167 à 175°, et aucune de ces fractions n'a donné de monocétone, il en conclut que le mésitylène préparé au moyen de l'acétone est un corps homogène et unique.

G. F. JAUBERT.

la conductibilité moléculaire de l'acide amidosulfon-
 J. SAKURAI (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1654; 12.96). — La
 ctibilité électrique de l'ac. amidosulfonique $\text{SO}_2\text{AzH}_2\text{OH}$ a
 éterminée par la méthode de Kohlrausch. Cet ac. est fort,
 basique, sa conductibilité se rapproche beaucoup de celle de
 et dépasse de beaucoup celle de SO_2 . L'auteur en conclut
 l'introduction du groupement amidé dans la molécule ne
 ue pas l'acidité. Les ac. organiques amidés, comme le glyco-
 se comportent normalement, c'est-à-dire que l'ac. amidé est
 dissocié que l'ac. non amidé. Les formules de Van'T Hoff et
 Adolphi qui précisent l'influence de la dilution dans la disso-
 n, s'appliquent bien au cas de l'ac. amidosulfonique.

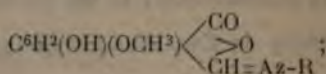
P. FREUNDLER.

une loi de formation des chlorures d'acides phénolcar-
 R. ANSCHUTZ (*D. ch. G.*, t. 30, p. 221; 8.12.97). —
 Anschutz et Moore ont montré que lorsqu'on fait agir PCl_5
 certains oxyac. aromatiques, on n'obtient pas le chlorure
 oxyac., mais un produit de condensation de celui-ci ou une
 inaison avec POCl_3 . Cette réaction a été appliquée à un grand
 re d'oxyac. (1.2) aromatiques, et les auteurs ont pu formuler
 la suivante : *Le chlorure d'ac. libre prend naissance toutes
 fois que les deux positions ortho sont substituées, par rap-
 au groupement phénolique.* — L'anhydride dichloro-salicylique
 6-187°. — Lorsqu'on traite les ac. m.- et p.-oxybenzoïques,
 o. α et β crésotiques et l'ac. chlorosalicylique par PCl_5 , on
 it des dérivés de POCl_3 . — L'ac. salicylique et tous ses
 logues et ses dérivés réagissent avec PCl_5 en donnant nais-
 à des chlorophosphines L'o.-méthylsalicylchlorophosphine
 -37°.

P. FREUNDLER.

isomérie des acides ortho-aldéhydiques; C. LIEBERMANN
 G., t. 29, p. 2080). — Dans ce second mémoire, l'auteur
 uit ses recherches sur les ac. opianiques substitués. Les ac.
 o et nitropianique réagissent avec les amines aromatiques
 ires et secondaires de la même façon que l'ac. opianique, en
 nt la forme oxyphthalidique. Seule la transformation en sel
 ue par l'action de NaOH est plus facile pour les dérivés
 ités. L'ac. méthylnoropianique, par contre, réagit différem-
 mélangé à de l'aniline, de la p.-toluidine, de l' α ou de la

β -naphtylamine; il donne *instantanément* un ppté qui répond à la formule :

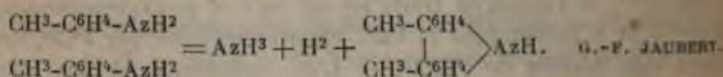


β -Naphtylamide de l'ac. bromopianique. Crist. F. à 213°. — β -Naphtylamide de l'ac. nitropianique. Crist. F. à 232°, très peu sol. dans l'alco. — β -Naphtalide de l'ac. méthylnoropianique. Crist. de couleur citron, F. à 225°. Comb. avec l'aniline F. à 199°; celle avec la p-toluidine à 211°. L'auteur a prép. encore le sel de Na. — Combinaison de l'ac. méthylnoropianique avec la tétrahydroquinoléine. Aig. blanches, F. à 231°. — Méthylcétolide de l'ac. opianique. Crist. F. à 194°. — Ac. opiananthranilique. Crist. F. à 231°.

G.-F. JAUBERT.

Sur la ditolylimine; H. SEYBERTH (*D. ch. G.*, t. 29, p. 259).

— En procédant au nettoyage d'une cornue en Fe, dans laquelle on rectifiait de l'orthotoluidine, l'auteur a trouvé dans l'allonge des dépôts brunâtres de composition inconnue. Ces dépôts, distillés dans une cornue de verre, donnèrent une huile se solidifiant à T. ordinaire; les crist. essorés et crist. dans l'alco. F. à 183-184°. Ils se présentent sous forme de paillettes vert jaunâtre, se dissolvant dans l'alco. avec une fluorescence verte, et donnent par fusion avec l'ac. oxalique la réaction du carbazol. Éch. non corr.: 364°. Cette substance, qui n'est autre chose que de la ditolylimine, prend naissance d'après la réaction suivante :



Constitution des bases colorées du triphénylméthane; Hugo WEIL (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2677). — L'auteur répond aux diverses critiques de v. Georgievics (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2015) que : 1° Le ppté rouge que l'on obtient en traitant à froid une sol. de fuchsine par la quantité théorique de NaOH n'est pas une base colorée, mais un mélange de rosaniline et de fuchsine. Ce ppté est d'autant plus riche en fuchsine que la sol. de fuchsine est plus concentrée et que la quantité de NaOH employée est plus petite; 2° La présence de fuchsine peut être caractérisée par le procédé suivant: le ppté bien lavé se dissout dans H²O avec la couleur de la fuchsine et contient du Cl à l'état de chlorhydrate. Le ppté ne colore pas l'éther; 3° Le ppté de fuchsine se fait tout naturellement, grâce à l'addition de NaOH qui forme du NaCl avec HCl de la fuchsine.

Une p. de la fuchsine est donc simplement pptée à l'état de chlorhydrate par le procédé classique du NaCl. G.-F. JAUBERT.

Synthèses dans le groupe de la phénanthridine; Amé PICTET et A. GONSET (*Arch. Sc. phys. et nat. de Genève* (4) t. 3, p. 38; 15.1.97). — En poursuivant l'étude de la phénanthridine et de ses dérivés (*Bull.*, t. 13, p. 512) les auteurs ont constaté quelques nouveaux cas de formation synthétique de ces composés. Ils ont obtenu la *phénanthridine* par déshydratation de l'*o*.-*phénylbenzaldoxime* préparée elle-même par l'action de l'hydroxylamine sur l'aldéhyde-*o*.-*phénylbenzoïque* $C^6H^5(1)-C^6H^4(2)CHO$ et la phénanthridone en chauffant à 260-280° l'oxime de la fluorénone avec du chlorure de zinc. Ils ont aussi essayé, mais sans succès, de préparer la phénanthridone par diazotation de l'anilide anthranilique. Celle-ci fournit par l'action du nitrite de soude un produit de condensation qui, après purification, cristallise en aiguilles fus. à 150-151° possédant la formule d'une *phénylphénotriazone* $C^{13}H^{10}Az^3O$.

Les auteurs ont supposé, avec raison, qu'il suffirait pour empêcher cette condensation de remplacer l'atome d'hydrogène du groupe AzH par un radical carboné, ce qui les a conduits à opérer la synthèse de la méthylphénanthridone par diazotation de l'*o*-aminobenzoylméthylaniline.

Par analogie avec la formation de la phénanthridine par l'action d'une température élevée sur le benzylidène-aniline, ils ont obtenu la *phénanthridone* en distillant la benzanilide à travers un tube de fer rempli de pierre ponce et chauffé au rouge vif.

Enfin, en distillant lentement la benzylaniline à travers un tube de fer chauffé au rouge vif, il se forme, outre du benzène, du toluène, de la benzanilide et de l'aniline provenant d'une décomposition de la benzylaniline, un mélange d'acridine et de phénanthridine renfermant ces deux bases en quantités à peu près égales.

Sur la stabilité de quelques composés diazoïques; G. ODDO et G. AMPOLA (*Rendiconti dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 314). — Depuis la découverte des isodiazoïques, la formule de Kékulé — $Az = Az$ — est insuffisante à expliquer nos nouvelles connaissances. Aussi a-t-on proposé pour ces isodiazoïques, la formule — $Az -$



conservant pour les diazoïques normaux le schéma : — $Az = Az$ —. Tous les sels de diazoïques ne montrent pas la même stabilité. C'est cette stabilité que les auteurs étudient dans leur mémoire. Les essais ont été faits de la manière suivante : on

a dissous 1 mol. de la base dans HCl, puis on a chauffé le liq. à T. d'observation, fait la diazotation avec une quantité de nitrite solide, puis dosé la quantité de composé diazoïque en titrant au moyen d'une solution alcaline de β -naphtol ou de p.-nitroaniline. La T. a varié de 40 à 105°. Les produits suivants donnent un diazo stable :

P.-nitraniline, m.-nitraniline, p.-chloraniline, dinitraniline, nitrotoluidine (1.4.5), nitrotoluidine (1.4.6) : diazo stable à 100-105°;

M.-chloraniline, m.-bromaniline, o.-nitraniline, ac. p.-aminobenzoiïque; nitrotoluidine ($\text{AzO}^2_1 \cdot \text{CH}^3_5 \cdot \text{AzH}^2_2$) : diazo stable entre 80-85°;

Aniline, p.-toluidine, α -naphtylamine, β -naphtylamine, diazo stable entre 60-65°;

O.-toluidine, p.-xylydine : diazo stable entre 40-45°.

Il résulte des exp. des auteurs que : 1° La nature de la chaîne substituée dans le noyau benzénique influe sur la stabilité; 2° La position relative de cette chaîne, par rapport au groupe diazo, influe aussi sur la stabilité. Ainsi, en partant de l'aniline, on remarque qu'en introduisant dans le noyau les radicaux Cl, Br, AzO^2 , COOH, les sels des produits obtenus sont de moins en moins stables, tandis que les diazoïques le sont de plus en plus (même > 100°). Si, par contre, on introduit des groupes CH^3 , la stabilité décroît en raison directe de leur nombre (les xylydines donnent des diazoïques fort peu stables). La position de la chaîne latérale influe aussi beaucoup : les dérivés para sont les plus stables, puis les méta, et enfin les ortho qui le sont très peu. Ces considérations amènent les auteurs à substituer à la formule de

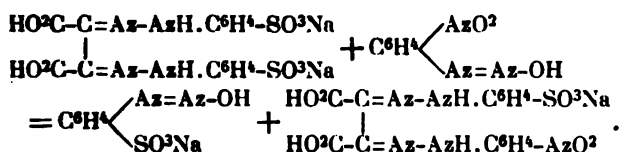
Blomstrand : $\begin{array}{c} \text{R-Az-R'} \\ \parallel \\ \text{Az} \end{array}$; la suivante : $\text{R-Az} \equiv \text{Az-R'}$.

Dans la détermination cryoscopique et dans la détermination de la conductibilité électrique, le nombre des ions que cette formule permet de mettre en liberté est égal à celui que donne la formule de Blomstrand.

G.-F. FAUBERT.

Action des diazoïques sur la tartrazine; R. GNEHM et L. BENDA (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2017). — Si l'on fait réagir un diazoïque sur une sol. alcaline de tartrazine; il y a dégagement d'Az et formation d'une nouvelle matière colorante. En sol. ac., il n'y a pas de réaction. On ajoute à 0°, à une sol. de 36 gr. de tartrazine à 75 0/0 dans 175 gr. d'eau et 13^{cc},2 de NaOH ($d=1.31$) le diazoïque préparé au moyen de 7 gr. de paranitraniline, 3^{gr},5 de NaAzO^2 et 3 mol. de HCl. Il y a vif dégagement d'Az., puis, au bout de 2 h.

acidifie et filtre. On fait crist. dans l'eau bouill. la nouvelle matière colorante en aig. jaunes, F. à 260°. La réaction se passe après l'équation suivante :



L'ac. paradiazobenzène sulfonique se décompose instantanément en acide phénolsulfonique et Az. Les auteurs ont fait la synthèse de cette nouvelle matière colorante en combinant 1 mol. d'ac. dioxytartrique avec 1 mol. de p.-nitrophénylhydrazine et 1 mol. d'ac. phénylhydrazine-p.-sulfonique.

G.-F. JAUBERT.

Constitution des isorosindulines; Otto FISCHER et Ed. HEPP (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2752). — Le produit de condensation de la phényl-β-naphtylamine avec la quinonedichlorimine est une isorosinduline. Les auteurs étudient les rapports existant entre ce colorant et l'aposafranine et concluent à une parfaite analogie. Sous l'influence de AzO²H en sol. dans SO⁴H², on obtient une combinaison diazoïque qui, décomposée par l'alc., donne la même base azonium que la rosinduline. Cette base azonium se transforme sous l'action de AzH³, en rosinduline, les auteurs ont donc réalisé la transformation de l'isorosinduline en rosinduline. — *Isorosinduline*. Cette matière colorante a été préparée d'après les données de Nietzki et Otto (*D. ch. G.*, t. 21, p. 1600), mais, au lieu de transformer en sel de Zn, les auteurs ont ppté le nitrate crist. du colorant, au moyen de AzO²K. A l'encontre des données de Nietzki, les auteurs ont constaté que la sol. alc. de l'isorosinduline possède une très légère fluorescence. La sol. aq. est pptée par les carbonates alcalins, et l'éther extrait de cette sol. la base de couleur violette. L'isorosinduline est très peu stable en présence d'alcalis caustiques. — *phénylrosinduline*. — On mélange 15 gr. de nitrosodiphénylamine (1 mol.), 11 gr. de phényl-β-naphtylamine (2 mol.), 250 gr. d'alc. 15 gr. d'HCl à 40 0/0. La réaction se fait d'elle-même, au bout de 30 m., on chauffe un instant, puis on laisse reposer 24 h. Le phénylrosinduline crist. (rendement 18 gr.). Les auteurs étudient le nitrate et la base de ce colorant F. à 160-171°. — *Isorosindone*. Ce dérivé s'obtient, soit en chauffant en tube fermé, à 230-240°, un mélange d'isorosinduline, d'ac. acétique et d'HCl, soit plus facilement par condensation du nitrosophénol et de la phényl-β-naphtylamine (12 gr. nitrosophénol, 14 gr. 5 phényl-β-naphtylamine,

300-400 cc. d'alco. et 15 cc. d'HCl). L'isorosindone crist. de l'alco. en prismes F. à 223-224°. Il donne, avec FeCl_3 , un sel double très caractéristique. — *Oxyisorosindone*. On obtient cette substance en chauffant longtemps à l'ébull. une dissolution d'isorosindone dans KOH alco. concentrée. La sol. alco. possède une fluorescence verdâtre. — *Méthoxyisorosindone*. Ce dérivé s'obtient par méthylation, F. à 274°. — *Anilidoisorosinduline*. Quand on traite l'aposafranine par de l'aniline et du chlorhydrate d'aniline, elle se transforme en anilidoaposafranine et anilidophénylaposafranine. Il en est de même pour l'isorosinduline. La réaction se fait en sol. alco. et dure 10 h. On fait crist. le nouveau colorant dans de l'alco. à 60 0/0. La base se présente sous forme de petites aig. rouges, F. à 151-152° avec décomposition. Si l'on fait cette réaction en sol. d'aniline et non en sol. alco. et à 150-160°, on obtient un produit phénylé. La base de cette induline crist. dans l'alco. F. à 140°. — *Anilidoisorosindone*. L'anilidoaposafranine se scinde par l'action des ac. sous pression, en anilidoaposafranone, puis en oxyaposafranone. L'anilidoisorosinduline montre la première de ces réactions seulement. — *m.s.-Ethylisorosinduline*. S'obtient par l'action de la quinonedichlorimine sur la monoéthyl- β -naphtylamine. — *m.s.-Ethylisorosindone*. S'obtient par l'action du nitrosophénol sur la monoéthyl- β -naphtylamine. Crist. F. à 178°. — *Action de l' AzO^3H sur l'isorosinduline*. On dissout l'isorosinduline dans H^2SO^4 à 60 0/0, puis on refroidit et on ajoute 1 mol. de AzO^2Na en sol. conc.; après diazotation, on verse dans H^2O pour décomposer la combinaison diazoïque et éliminer Az. On isole la combinaison azonium qui s'est formée, en en faisant le sel double de Fe ou Zn. On peut transformer la comb. diazoïque de l'isorosinduline en rosinduline par l'action de l' AzH^3 . On obtient ainsi 50 0/0 de rendement.

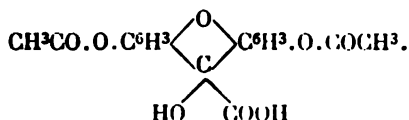
G.-F. JAUBERT.

Constitution de la safranine; R. NIETZKI (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2771). — Polémique dirigée contre les travaux de Otto Fischer et Hepp (*D. ch. G.*, t. 27, p. 1870) et George-F. Jaubert (*D. ch. G.*, t. 28, p. 512 et 1581).

G.-F. JAUBERT.

Constitution de la fluorescéine citraconique; J. T. HEWITT et P. G. POPE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2824). — Les auteurs cherchent à établir les relations existant entre la fluorescéine et la xanthone. Leurs recherches visent à éliminer par oxydation le résidu citraconique de la citraconfluorescéine, mais cette dernière est détruite par KMnO^4 et transformée en dérivés nitrés par AzO^3H étendu. Il en est de même de l'éther. Les auteurs ont préparé le dérivé

diacétylé et l'ont oxydé par CrO_3 ; 7 gr. de fluorescéine citraconique et 35 cc. d'anhydride acétique sont chauffés pendant 1 heure, puis on dilue avec 20 cc. d'ac. acétique et oxyde avec 15 gr. de CrO_3 à chaud. Par dilution, le produit d'oxydation se sépare sous forme de substance blanche que l'on fait crist. dans un mélange de CHCl_3 et ligroïne; il répond à la formule



Par saponification, on obtient une matière colorante brune qui est l'ac. hydroxyfluorocarbone.

G.-F. JAUBERT.

Contribution à l'histoire de la garance naturelle; C. LIEBERMANN et S. FRIEDLÄNDER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2851). — Runge prétend dans sa *Monographie des colorants de la garance*, parue en 1835, que ni Robiquet, ni Collin, ni Gaultier de Claubry, ni Persoz, n'ont eu entre les mains de l'alizarine pure (*matière colorante rose*). Il admet par contre que ses colorants à lui sont purs (rouge de garance et pourpre de garance). Les auteurs ont étudié les nombreux échantillons de teinture et d'impression sur calicot que contient la *Monographie* de Runge, dans le but de les contrôler. Il ressort de cette étude que Runge n'est pas arrivé non plus à séparer l'alizarine de la purpurine. Presque tous les échantillons ne sont que des mélanges, et les auteurs n'ont trouvé que rarement de la purpurine pure, précisément dans les échantillons que Runge appelle rouge de garance (alizarine). Aucun des échantillons de la *Monographie* de Runge n'est teint en alizarine pure, mais il y en a de très riches en alizarine. Les auteurs ont examiné encore un grand nombre d'échantillons teints, dans le livre de Persoz : *Impression des tissus*, et vieux de cinquante ans, ainsi que dans le *Traité de Schützenberger*, puis encore toute une série de teintures faites avec de la garance de provenances diverses (Avignon, Alsace, Spire, Hesse, Silésie, Hollande, etc.) que Runge a jointes à sa *Monographie*, et ils en concluent que, du temps de Runge, la garance était particulièrement riche en purpurine ou que Runge a employé intentionnellement une garance très riche en purpurine. D'après les réactions, à peu près exactes, que Runge attribue au rouge de garance et au pourpre de garance, on voit qu'il était arrivé à une séparation déjà assez complète de la purpurine et de l'alizarine, mais comme il s'agissait pour les échantillons de son livre d'une séparation en grand, on n'y était

pas arrivé. Il est, en effet, exact que la séparation de l'alizarine mêlée à beaucoup de purpurine est impossible au moyen de l'alun (méthode de Runge). Les auteurs ont opéré de la manière suivante: les échantillons teints ont été traités par quelques gouttes de H^2SO^4 ou par une plus grande quantité d' HCl ; au bout de 12 à 20 h., on ajoute H^2O , on fait bouillir, filtre, et on extrait la masse colorante au moyen d'alc. La sol. alc., diluée par H^2O , est extraite par l'éther, et, dans la solution étherée, on dose spectroscopiquement la quantité de matière colorante.

G.-F. JAUBERT.

Les hydrates de carbone de la paille d'orge; C. F. CROSS, E. J. BEVAN et Cl. SMITH (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1604; 12.96). — Les auteurs rappellent d'abord leurs travaux précédents sur la cellulose des céréales montrant que les hexoses assimilés peuvent donner naissance à des composés furfuroïdes monoformiques pouvant se représenter par la formule $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^3 < \text{O} > \text{CH}^2$, puis ils se livrent à une discussion assez étendue sur le rapport des quantités de furfuroïdes et d'hydrates de C contenus dans les grains d'orge, rapport qu'ils montrent variable avec le degré de croissance de la plante. Ils insistent sur la distinction qui existe entre les produits primaires des plantes, tels que les lignocelluloses, et les corps secondaires, tels que les composés furfuroïdes. Les expériences, exécutées sur la paille d'orge par des méthodes déjà suivies par les mêmes auteurs, ont conduit aux résultats suivants: Pendant la période de la floraison, les furfuroïdes sont décomposés par des fermentations; mais, à mesure que la plante croît, ces composés offrent plus de résistance à cette action destructive; et, avant la maturation du grain, on remarque la formation d'un pentose formique. Entre ces deux époques, il doit exister des composés intermédiaires entre les séries des hexoses et des pentoses. Le changement doit se faire par la transformation du groupe $-\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}^2\cdot\text{OH}$ en $-\text{CH}^2\cdot\text{OH} + \text{H}\cdot\text{COH}$. Ces résidus pentosiques et formiques se combinant ensuite.

A. HÉBERT.

Action physiologique de l'acide amidosulfurique; Oscar LÆW (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1662; 12.96). — Ces expériences ont été exécutées sur des plantes. L'ac. amidosulfurique $\text{SO}^2 < \text{AzH}^2 \text{OH}$ était donné sous forme de sel de calcium ou de sodium en solution à 0,05-0,1 0/0; on y ajoutait les éléments minéraux nécessaires à la nutrition végétale: $\text{PO}^4\text{H}^2\text{K}$, SO^4Mg , SO^4Ca , trace de SO^4Fe . On a constaté que, pour les phanérogames, *Prunus cerasus*,

Æsculus, Morus, Allium fistulosum, Soja hispida, Brassica rapa, les sels de l'acide amidosulfurique se montraient toxiques. Au contraire, sur des organismes animaux aquatiques inférieurs, infusoires, rotifères, l'amidosulfate de calcium n'exerce pas d'action nocive. D'autres exp., dues au professeur D. Takahashi, semblent aussi montrer que les amidosulfates ne sont pas nuisibles aux animaux vertébrés.

A. HÉBERT.

Action toxique de l'acétylène; Ugolino MOSSO et Felice OTTOLENGHI (*Lincoi*, t. 2, p. 325). — Les auteurs ont étudié le pouvoir toxique de C^2H^2 sur des chiens, des grenouilles, des cobayes, etc. Il résulte de leurs exp. que C^2H^2 possède une toxicité considérable. Il suffit de 1/2 litre de gaz pour amener de graves phénomènes d'empoisonnement chez le chien. Une atmosphère contenant 20 0/0 d'acétylène est irrespirable. Dans l'empoisonnement par C^2H^2 , on remarque une première période d'excitation, puis arrive la paralysie, et les animaux meurent sans convulsions.

G.-F. JAUBERT.

Sur un nouveau bacille produisant de l'acide butyrique aux dépens de la glycérine; O. EMMERLING (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2726; 14.12.96). — L'auteur a cherché vainement à retrouver le *bacillus butylicus* de Fitz dans la bouse de vache; mais il en a isolé un bacille, qu'il appelle *bacillus boocopriscus*, qui se présente en filaments longs, mobiles, sporulés, non ciliés, ne liquéfiant pas la gélatine. Son optimum de température est situé à 34-37°. C'est un aérobie. Cultivé sur une solution de glycérine, en présence de craie et de matières nutritives minérales et azotées, il fournit comme produits principaux de l'alc. méthylique, des ac. acétique et butyrique, avec traces d'ac. formique et succinique. Il ne se forme pas trace d'alcool butylique. Aux dépens du glucose ce bacille donne de l'alcool éthylique, de l'ac. lactique droit et des traces d'ac. succinique. Le lactose fournit les mêmes produits. A. FERNBACH.

Influence de l'oxygène sur la levure en fermentation; R. RAPP (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1983; 21.9.96). — Chudiakow (*Preuss. landwirthschaftl. Presse*, 1894) a constaté que lorsqu'on fait passer un courant d'air dans une solution sucrée fermentant par la levure de bière, on arrive rapidement à arrêter la fermentation, tandis que H^2 n'a pas la même action défavorable. L'auteur a repris ces exp. en mesurant les quantités de gaz injecté, étudiant la levure au microscope et comptant ses cellules au début et à la fin des essais. Il a constaté, en employant de la levure pure, que jamais l'injection

d'air ou d' H^2 n'a une influence défavorable sur la fermentation. En présence du courant d'air il se produit moins d'ac. et plus d'éthers. Pour observer un effet marqué, il faut employer beaucoup de levure et faire passer une grande quantité d'air, au moins 4 ou 5 litres à l'heure; dans ces conditions, l'injection d' H^2 produit le même ralentissement que l'injection d'air. L'auteur arrive à la conclusion que l'effet observé est purement mécanique et qu'une agitation simple, sans courant de gaz, conduit au même résultat.

A. FERNBACH.

Sur la putréfaction des matières albuminoïdes; O. ENNELING (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2721; 14.12.96). *Putréfaction du gluten de froment par le proteus vulgaris.* Du gluten purifié est introduit par portions de 200 gr. dans des ballons, avec 2 litres d'eau, 50 gr. de craie, du phosphate de K et du sulfate de Mg. On ensemence par le *proteus vulgaris*. Au bout de 4 jours, il se dégage des gaz qui renferment en moyenne : CO^2 , 46 0/0; H, 38 0/0; Az, 16 0/0. Au bout de 9 jours, la fermentation se calme, et le liquide répand une forte odeur de putréfaction; il devient fortement alcalin, et le gluten disparaît. Au bout de 14 jours, on distille le produit de la fermentation de 600 gr. de gluten humide dans un courant de vapeur. Dans le liquide distillé on a isolé du phénol (0^{gr},65) et une petite quantité de triméthylamine. Le résidu de la distillation, épuisé par l'alcool amylique, abandonné à ce dissolvant de la *bétaïne*. Le liquide épuisé est acidifié et distillé; on en isole des ac. acétique et butyrique normal (18 gr.). Il se forme aussi une petite quantité d'ac. formique et d'ac. gras supérieurs. — *Putréfaction d'albumine de l'œuf par le staphylococcus pyogenes aureus.* L'auteur a isolé des produits volatils de la putréfaction du phénol, de l'indol et du scatol; il a trouvé, pour 860 gr. d'albumine, une quantité appréciable d'ac. formique, 2^{gr},5 d'ac. acétique. 0^{gr},6 d'ac. propionique, 10^{gr},8 d'ac. butyrique. 0^{gr},5 d'ac. gras supérieurs. Parmi les bases volatiles, il y avait 3^{gr},5 de triméthylamine et une grande quantité d' AzH^3 . Il se forme en outre de l'ac. oxalique (2 gr. environ) et de l'ac. succinique (0^{gr},3). Dans le bouillon peptonisé, le *staphylococcus aureus* élabore également de l'ac. oxalique; il ne produit pas dans ce milieu de diastase capable d'agir sur le saccharose, l'amidon, le glycogène, le maltose ni le lactose.

A. FERNBACH.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur un nouveau pycnomètre perfectionné ; Edward R. SQUIBB (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19 p. 111 ; 12.3.97). — Le pycnomètre de M. Squibb est destiné à donner, par une seule détermination, la D. d'un solide ou d'un liq. rapportée à celle de l'eau, à la même température. Ce pycnomètre a la forme d'un flacon à D. usuel dont le col, très long, est muni d'une graduation de 0 à 100. La capacité du pycnomètre peut être de 10, 25, 100 gr. ; le calibre intérieur du col doit être tel, que lorsque l'appareil renferme 10, 25 ou 100 gr. d'eau à 0°. le ménisque dépasse un peu le 0, et qu'il soit un peu au-dessous du trait 100° lorsque l'eau a une température de 30° par exemple. On fera avec ce pycnomètre une série de déterminations à des T. aussi voisines que possible, afin de fixer la graduation qui correspond à chaque T. et il suffira ensuite, pour une mesure de D. quelconque, de remplir le pycnomètre à la hauteur correspondant à la T. ambiante. D'après l'auteur, cet appareil permet de déterminer les D. avec la quatrième décimale exacte.

P. FREUNDLER.

Sur une nouvelle forme de pycnomètre ; J. C. BOOT (*Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 19, p. 61 ; 2.3.97). — L'auteur propose d'employer un pycnomètre à double enveloppe dont le bouchon est percé d'un trou à l'orifice duquel le liq. doit affleurer. De cette façon, la pression des doigts et les petites variations de chaleur ne risquent pas de faire déborder le liquide contenu dans la partie intérieure. Ce pycnomètre paraît être un instrument absolument inutile et mal construit.

P. FREUNDLER.

Sur l'emploi des réfrigérants en aluminium ; T. H. NORTON (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 153 ; 12.3.97). — L'auteur s'est servi d'un réfrigérant dont le tube intérieur était en Al et possédait les dimensions suivantes : longueur 1^m,22 ; diamètre extérieur 1 c. ; diamètre intérieur 8^{mm},5. Poids du tube, 29 gr. par m. Pour courber un pareil tube, il est nécessaire de couler au préalable Pb à l'intérieur. Ce réfrigérant a servi à distiller divers liquides organiques, de l'eau distillée, de l'eau de rivière et il a été comparé à des réfrigérants de même dimension, en verre et en Sn ; il refroidit beau-

coup mieux que ces derniers, sans être attaqué davantage par les liquides bouillants.

P. FREUNDLER.

Appareil pour fermer automatiquement un tuyau de gaz au moment de la fermeture d'une conduite d'eau ; H. MICHAELIS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 282 ; 22.2.97). — Il arrive parfois que la conduite d'eau alimentant un B.-M. à niveau constant, ou encore un réfrigérant, soit fermée tout à coup pendant plusieurs heures en l'absence de l'opérateur, ce qui amène des ennuis et même peut-être de graves accidents. Pour y remédier, l'auteur a imaginé un petit appareil construit par la maison M. Kähler et Martini de Berlin (voir la figure dans le mémoire original), disposé sur une planchette et portant quatre tubulures, deux pour la conduite d'eau et deux pour le tuyau du gaz. La portion de ce dernier, intercalée dans l'appareil, possède un robinet à axe horizontal, lequel sert de loirillon à un fléau muni à l'une de ses extrémités d'un vase conique en forme d'entonnoir et à l'autre d'un contrepoids. Tant que l'eau circule, le vase est maintenu plein d'eau, le fléau demeure horizontal et le gaz passe. Si l'eau s'arrête, le vase se vide, le fléau bascule et le gaz s'arrête aussi jusqu'à ce qu'on vienne rétablir l'état de choses primitif.

L. BOURGEOIS.

Méthode de compensation en gazométrie ; C. v. THAN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 307-320). — L'auteur constate les imperfections de l'eudiomètre de Bunsen et décrit un nouvel appareil qui diffère en principe de l'ancien par l'adjonction d'un tube de comparaison contenant un volume connu d' Az , ce qui dispense de faire les corrections de T . et H . On trouvera la description détaillée de l'appareil dans le mémoire original. La méthode de correction employée par M. von Than est analogue à celle employée par M. Lunge pour la construction de son voluménomètre [*Bull. Soc. chim.* (3) série, t. 44, p. 625].

P. DUTOIT.

Cryoscopie de précision : application aux solutions diluées ; R. ABEGG (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 207-233). — L'auteur indique les perfectionnements qu'il a apportés à sa méthode en cryoscopie ; ceux-ci résident principalement dans l'emploi d'un thermomètre divisé en $1/500$ de degré qui permet d'apprécier avec sûreté le $1/10000$, et dans la régularisation de T . du réfrigérant et de la vitesse d'agitateur. Il résulte de ses observations que la T . de convergence s'élève rapidement avec la vitesse de marche de l'agitateur, qui doit être maintenue absolument constante. Le réfrigérant

est obtenu en ajoutant de la neige à une solution saline ; grâce à une double enveloppe protectrice, la T. du bain ne varie pas de 0°,01 pendant une journée, tant que la T. de la chambre ne dépasse pas 6-10°. L'élévation du point de congélation produite par une augmentation de H., a été évaluée à environ 2.10^{-4} degrés par mm. de Hg. Les corps suivants ont été étudiés en sol. aq. diluées : NaCl, sucre de canne, alcool éthylique, urée, dextrose, KCl, SO_4K^2 et acide tartrique. L'ab. mol. de l'eau a été trouvé généralement < 1.89 ; il n'est pas constant pour chaque corps, mais se rapproche de la valeur moyenne 1.85 déterminée expérimentalement par M. Raoult. Le degré de dissociation des électrolytes calculé en admettant cette valeur 1.85 est toujours légèrement plus fort que le degré de dissociation déterminé par la conductibilité électrique.

P. DUTON.

Sur la dissolution et la fusion ; Wilder D. BANCROFT (*Journ. Phys. Ch.*, t. 4, p. 137 ; 5.12.96). — L'auteur s'est livré à des discussions peu intéressantes sur les courbes de sol. et sur les variations des points de congélation de mélanges divers à proportion variable. Il résume les résultats qu'il a obtenus dans les quatre conclusions suivantes : 1° Les courbes de solubilité et les courbes des points de fusion ne sont jamais identiques. 2° Chaque courbe de solubilité paraît être la continuation d'une courbe de fusion. 3° Deux liq. qui se mélangent ont des solubilités bien définies l'un dans l'autre. Ainsi, à 50°, 100 p. de naphthalène dissoudront une quantité p de phénanthrène ; tandis qu'à la même T., 100 p. de phénanthrène dissoudront un poids p' de naphthalène. 4° H. interne d'une substance dissoute peut être plus grande que la tension de vapeur du même corps pur à la même T.

P. FREUNDLER.

Sur le pouvoir rotatoire de stéréoisomères ; P. WÄLDEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 377-389). — Le tableau suivant contient les pouvoirs rotatoires des éthers amyliques de la série fumarique et maléique qui ont été étudiés par l'auteur. Les corps ont été préparés à partir d'un alcool de pouvoir rotatoire $(\alpha)_D = -4,8$ et leur pureté contrôlée au moyen de la réfraction moléculaire.

	$[\alpha]_D$
Fumarate d'amyle.. .. .	+5.93
Chlorofumarate d'amyle .. .	+5.78
Bromofumarate d'amyle.....	+5.99
Méthylfumarate d'amyle.....	+5.93

	$[\alpha]_D$
p.-Diméthylsuccinate d'amyle.....	+3.66
p.-Dioxysuccinate d'amyle.....	+3.37
Maléate d'amyle.....	+4.62
Chloromaléate d'amyle.....	+4.03
Bromomaléate d'amyle.....	+4.58
Méthylmaléate d'amyle.....	+4.14
a.-Diméthylsuccinate d'amyle.....	+3.42
a.-Dioxysuccinate d'amyle.....	+4.77

On voit que les éthers dérivés de l'acide fumarique possèdent des pouvoirs rotatoires supérieurs à ceux des dérivés maléiques correspondants.

En général, la réfraction mol. de ces ac. et de leurs dérivés halogénés et alcoylés diffère notablement de la réfraction mol. calculée par la formule en n^2 ; ces écarts sont les plus considérables dans la série fumarique.

P. DUTOIT.

Sur quelques synthèses chimiques effectuées au moyen des décharges obscures; S. M. LOSANITSCH et M. Z. JOVITSCHITSCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 135; 25.1.97). — L'effluve électrique peut être utilisée pour faire la synthèse d'un grand nombre de corps. Les auteurs se sont servi dans ce but de l'ozonisateur de M. Berthelot, dont le tube abducteur était relié à un tube barométrique plongeant dans Hg. Ils remplissent l'appareil de volume déterminé, de gaz et mesurent la contraction au moyen du manomètre. Le courant employé dans ces expériences avait une force électromotrice de 70 volts et une intensité de 3 à 5 ampères, il se transformait en passant dans une bobine d'induction en un courant à haut potentiel. Les courants alternatifs paraissent pouvoir se prêter très bien à ces expériences. MM. M. Losanitsch et Jovitschitsch ont effectué par ce procédé les synthèses de $H.CO^2H(CO^2 + H^2O$ ou $CO + H^2O)$; de $H.CO^2H(CO + H^2)$; celle-ci s'aldolise rapidement en produisant d'abord de l'aldéhyde glycolique, puis des produits de condensation plus avancée. Parmi les autres synthèses on trouve encore celles de $H.CO^2H(CO^2 + H^2)$; de $CH^3.CHO(CO + CH^4)$ et de l'aldol ($2CH^3.CHO = CH^3.CHOH.CH^3.CHO$). CO et H^2S réagissent l'un sur l'autre suivant l'équation: $CO + H^2S = CH^3O + S$, puis H^2S réagit partiellement sur CH^3O pour donner de la trithiolor-maldéhyde $3CH^3O + 3H^2S = (CH^3S)^3 + 3H^2O$. CO et le gaz HCl se combinent facilement sous l'influence de la décharge obscure, car il y a contraction du mélange gazeux, mais le produit de la réaction n'a pas été examiné. CO et AzH^3 s'unissent pour donner de la

formamide H.COAzH^2 . H et CS^2 réagissent suivant l'équation : $\text{CS}^2 + \text{H}^2 = \text{CS} + \text{H}^2\text{S}$, on obtient, en effet, un corps brun foncé qui possède la composition du monosulfure de carbone. CO et CS^2 se combinent en donnant de l'oxysulfure et du monosulfure de carbone. Avec Az et H^2O on obtient du nitrite d'ammoniaque, **M. Berthelot** a déjà signalé cette synthèse [*Bull. soc. Ch.* (2), t. 27, p. 338]. Les carbures non saturés se polymérisent rapidement sous l'influence de l'effluve électrique. Ainsi, l'éthylène se transforme en un carbure liq. doué d'une odeur agréable, qui bout au-dessus de 200° et qui répond à la formule brute $(\text{C}^2\text{H}^4)^2$. Le benzène se transforme aussi en une masse visqueuse à odeur pénétrante, qui n'a pu encore être étudiée.

P. FREUNDLER.

Sur la dissociation des sels halogénés en solution aqueuse ; A. A. JAKOWKIN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 19-40). — Dans un précédent mémoire (*Zeit. phys. Ch.*, t. 13, p. 529), l'auteur avait publié le résultat de mesures effectuées par la méthode de séparation, sur la dissociation du triiodure de potassium, en admettant avec **MM. Berthelot** et **Yungfleisch** que le coefficient de partage de I entre l'eau et CS^2 est constant et égal à 410. De nouvelles exp. lui ont montré que ce coefficient varie, suivant la concentration, de 585 à 680. Les constantes de dissociation de sol. aq. diluées de KI^3 , NaI^3 , LiI^3 , Ba^2I^3 , calculées au moyen de ces valeurs, se sont montrées sensiblement égales, ce qui est conforme à l'hypothèse d'un ion monovalent I^3 .

La dissociation des triiodures et tribromures de K et de Na en présence de sels étrangers (NaAzO^3 , K^2SO^4) vérifie une relation de **Setschenoff** sur les changements du coefficient de partage produits par l'addition d'un sel. De l'ensemble de ses observations, qui ont encore porté sur quelques autres sels halogénés, l'auteur conclut à la formation de combinaisons supérieures (KI^5 et KBr^5 , par ex.) et à leur présence dans les sol. des dérivés trihalogénés. P. DUROI.

Sur la précipitation des sels ; H. A. BATHRICK (*Journ. Phys. Ch.*, t. 1, p. 157 ; 5.12.96). — **Gérardin** et **Bodländer** ont montré que la sol. d'un sel dans l'alcool aqueux pouvait être donnée par la formule $(x + Ay)^n = C$, dans laquelle x représente la quantité d'alcool et y celle du sel pour une quantité d'eau constante. (*Ann. Chim. Phys.* (4), t. 5, p. 129 ; (*Zeit. Phys. Ch.*, t. 7, p. 308.) L'auteur a vérifié cette loi en opérant sur les sol. alc. ou acétoniques des sels suivants : AzH^4Cl , NaCl , KCl , AzO^3K , NaAzO^3 . Les expériences ont été faites à différentes T. L'expo-

sant n est sensiblement indépendant de T . Le terme A est fonction de T , de la nature du sel et de celle du dissolvant, mais il n'est pas fonction de x si cette variable représente des gr.

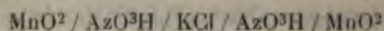
P. FREUNDLER.

Sur les courants de « convection » ; F. RICHARZ et F. LONNES (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 145-158). — Helmholtz a expliqué les courants qui existent dans l'eau acidulée, quand la force électromotrice est insuffisante pour décomposer l'eau, par des réactions exigeant un travail moindre que la dissociation en ions. D'après les auteurs, la cause de ces courants « de convection » résiderait dans la formation d' H^2O^2 . On constate, en effet : 1° Qu'il n'y a pas production d' H^2O^2 quand des électrodes d'Au ou de Pt chargées d'H occlus sont plongées dans une sol. à 1 0/0 SO^4H^2 ;

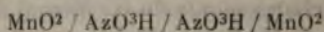
2° Que, pendant le passage du courant, il se forme toujours H^2O^2 , dont la quantité est cependant inférieure à la quantité calculée en admettant que le courant soit entièrement employé à la formation de H^2O^2 . Une force électromotrice d'au moins 1 Daniell est nécessaire pour qu'il se produise H^2O^2 dans une sol. ac., et une force de 2 Daniell pour qu'il se forme du Na^2O^2 dans une sol. de NaOH.

P. DUTOIT.

Différences de potentiel à la surface de contact de solutions diluées ; O. F. TOWER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 198-207). — L'auteur a mesuré la force électromotrice d'éléments du type



et



dans le cas de solutions d' AzO^3H à des titres différents, et en faisant varier la concentration du KCl (ou de Na) de 1/1-1/128 norm.

La force électromotrice de ces éléments a été comparée à la force électromotrice calculée au moyen de la formule de Planck pour les différences de potentiel AzO^3H/KCl , de la formule de Nernst pour les différences de potentiel AzO^3H/AzO^3H et d'une formule de l'auteur pour les différences de potentiel MnO^2/AzO^3H . L'accord entre les valeurs observées et calculées est généralement bon; il est moins satisfaisant quand on remplace les électrodes en MnO^2 par des électrodes en Zn.

P. DUTOIT.

Sur les piles irréversibles ; A. E. TAYLOR (*Journ. Phys. Ch.*, t. 4, p. 81 ; 3.11.96). — L'auteur a déterminé les forces élec-

tromotrices d'un certain nombre d'éléments constitués comme les suivants : Cd, KCl, KI, Cd et Cd, CdCl_2 , CdI_2 , Cd, etc. Il a tiré de ses recherches la conclusion que la différence de potentiel entre un métal et un électrolyte est indépendante de la nature de l'ion négatif de l'électrolyte.

P. FREUNDLER.

Sur les vitesses d'éthérification réelles, comparées avec les vitesses théoriques ; Robert B. WARDER (*Journ. Phys. Ch.*, t. 4, p. 149; 5.12.96). — L'auteur a déterminé les vitesses d'éthérification des acides monochloracétique, dichloracétique et trichloracétique, et il a comparé les résultats obtenus expérimentalement avec ceux que donnent la formule $\frac{dx}{dt} = K(a-x)^2 - K'x^2$.

Les déterminations ont été effectuées de la façon suivante :

Des quantités équivalentes d'ac. et d'alcool, ce dernier étant renfermé dans une ampoule, ont été introduites dans des tubes scellés qu'on a chauffés à 80° dans un bain de glycérine. Le contenu du tube étant arrivé à T. constante, on brise l'ampoule au moyen d'une secousse et lorsque le temps de la réaction est achevé, on refroidit brusquement le tube en le plongeant dans de l'eau à 15°. On l'ouvre ensuite et l'on titre l'excès d'ac. avec une solution d' AzH_3 . Si l'on tient compte des erreurs d'exp., on trouve que la formule ci-dessus s'applique assez bien au cas des ac. acétiques chlorés : voici, en effet, les rapports des vitesses d'éthérification des trois ac. :

	Trouvé.	Calculé.
Acide monochloracétique.....	1.00	1.00
Acide dichloracétique.....	2.6	2.58
Acide trichloracétique.....	5.7	5.61

P. FREUNDLER.

Origine de la théorie atomique de Dalton ; H. DEBUS (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 359-376). — L'auteur conteste certains points d'un récent livre de MM. Roscoe et Harden sur l'origine de la théorie atomique de Dalton et formule les conclusions suivantes :

1° Dalton, guidé par des considérations mécaniques sur l'équilibre des mélanges de gaz, a été amené, en 1801, à formuler l'hypothèse $M:d=c$, c'est-à-dire que des volumes normaux de gaz contiennent un même nombre de molécules ; 2° Il est très probable que c'est cette hypothèse $M:d=c$, et des observations sur O, qui conduisirent Dalton à la découverte de sa théorie atomique ; 3° Des considérations atomiques engagèrent plus tard (en 1805) Dalton à

abandonner l'hypothèse $M: d = c$; 4° Avogadro a probablement emprunté à Dalton la loi qui porte actuellement son nom.

P. DUTOIT.

Sur l'hydrogène naissant; R. FRANCHOT (*Journ. Phys. Ch.*, t. 4, p. 75; 3.11.96). — Thorpe a montré que lorsqu'on réduit une solution ac. de SO^4Fe par Zn et par Mg, la réaction s'effectue beaucoup plus vite avec le premier métal qu'avec le second (*Chem. Soc.*, t. 41, p. 207). Cette différence peut toutefois être attribuée à une cause secondaire : le Mg en effet, se dissout plus lentement que Zn à poids égal dans une même sol. ac. Pour obvier à cette cause d'erreur, l'auteur s'est servi d'une méthode basée sur les lois de Faraday : il a électrolysé des solutions de sulfate ferrique en se servant d'électrode de Zn, de Mg, Cu, etc., la cathode étant constituée soit par du Hg, soit par du Pt. Ce procédé ne conduit pas au résultat cherché, car si les quantités des métaux dissous dans un même temps sont bien équivalentes, d'un autre côté, ces quantités ne correspondent pas aux proportions de sel ferrique réduit. Il faut, en effet, tenir compte des réactions secondaires, telles que l'action du métal sur l'ac. libre, et l'électrolyse de ce dernier. De plus, une partie de H se dégage sans agir sur SO^4Fe . M. Franchot a vérifié qu'une sol. de SO^4Fe qui ne renferme pas d'ac. libre est réduite directement par Zn, Mg, etc., la réduction des solutions ac. serait due, au contraire pour la plus grande partie, à H naissant, provenant de l'action de l'ac. sur le métal réducteur. P. FREUNDLER.

Densités de l'oxygène et de l'hydrogène et rapport de leurs poids atomiques; E. W. MORLEY (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20). — I. *Densité de l'oxygène* (p. 68-131). — Il a été effectué trois séries d'observations sur la densité de O. Dans la première série, H. et T. étaient mesurées au moyen d'un baromètre et d'un thermomètre à Hg; dans la deuxième série, le volume d'O était comparé à un volume connu d'H; dans la troisième série, T. était maintenue constante à 0°. Les ballons à D. étaient d'une contenance de 9-21 litres; leur capacité a été déterminée par pesées hydrostatiques. L'O, provenant de la décomposition de ClO^3K , passait d'abord sur des lames d'Ag chauffées au rouge, puis à travers des tubes contenant KOH, SO^4H^2 et P^2O^5 ; il ne contenait plus, d'après les analyses de l'auteur, que des traces infinitésimales de Cl ou Al. Comme comparaison, une partie des déterminations de la troisième série ont été effectuées sur O obtenu par électrolyse de l'eau acidulée. On trouvera dans le mémoire original le détail des appareils,

insi que les précautions spéciales prises pour les pesées, le calibrage et le remplissage des ballons. Les valeurs suivantes ont été obtenues dans les trois séries d'observations pour le poids d'un litre d'O sous la latitude de 45° :

$$0^{\text{r}},42879 \pm 0^{\text{r}},000034 \text{ — } 1^{\text{r}},42887 \pm 0^{\text{r}},000048 \text{ — } 1^{\text{r}},42917 \pm 0^{\text{r}},000048$$

Les deux premières séries pouvant être plus facilement entachées de fautes constantes, dues à la présence de vapeurs de Hg, l'auteur admet comme valeur moyenne de la densité de l'O :

$$1^{\text{r}},42900 \pm 0^{\text{r}},000034$$

II. *Densité de l'hydrogène* (p. 242-271). — L'H produit par électrolyse de SO_4H_2 dilué était purifié et séché jusqu'à ce qu'il ne contienne que des traces de gaz étrangers. D a été déterminée dans cinq séries d'observations. Les deux premières séries sont analogues, comme méthode et corrections, aux séries 1 et 3 de l'O. Dans les trois dernières séries, l'H n'était pas pesé directement. On chauffait un poids connu de Pd chargé d'H occlus ; le gaz dégagé était dirigé dans des ballons maintenus à 0°, où son volume et H. étaient observés. Ensuite Pd était pesé de nouveau, la perte de poids représentant la quantité d'H dégagé. Les résultats des cinq séries d'observations sur D. de H sont consignés ci-dessous :

$$0^{\text{r}},089938 \text{ — } 0^{\text{r}},089970 \text{ — } 0^{\text{r}},089886 \pm 0^{\text{r}},0000049 \\ \text{ — } 0^{\text{r}},089880 \pm 0^{\text{r}},0000088 \text{ — } 0^{\text{r}},089866 \pm 0^{\text{r}},0000034$$

La moyenne, en négligeant les résultats des deux premières séries qui semblent être affectés d'erreurs systématiques, est de

$$0^{\text{r}},089873 \pm 0^{\text{r}},0000027$$

III. *Poids atomiques de l'hydrogène et de l'oxygène* (p. 417-455).

— Le poids atomique de l'O a été déterminé par deux méthodes :
1° En calculant, au moyen de D. du gaz tonnant et des D. de H et O, le rapport des volumes de ces gaz qui se combinent pour former de l'eau. Le gaz de la pile, provenant de l'électrolyse d'une solution de NaOH, a une D. de 0.535510 ± 0.000010 ; sa composition déterminée par l'analyse montre qu'il contient toujours un excès d'H (0.000293 en moyenne), ce qui doit provenir de réactions secondaires absorbant de l'O. En tenant compte de l'excès d'H et en ramenant les volumes des gaz aux H. et T. normales, au moyen de l'équation de Van der Waals, l'auteur obtient 2.00269 pour le rapport des volumes d'H et O, ce qui fixe le poids atomique de l'O à 15.8792. 2° Par synthèse de l'eau, en combinant des poids connus

d'O et H et en analysant eudiométriquement le gaz non combiné. Le poids atomique de O trouvé par cette méthode est 15.8785. La moyenne des deux séries d'observations est 15.879, nombre qui est aussi celui auquel on arrive en prenant la moyenne des déterminations de MM. Dittmar et Anderson, Cooks et Richards, Ledue, Rayleigh et Noyes.

P. DUTOIT.

Sur l'état de nos connaissances actuelles de l'argon; C. LEROY PARKER (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 124; 12.3.97). — Ce mémoire renferme la description des principaux travaux qui ont été faits sur l'argon, ainsi qu'une partie de la bibliographie du même sujet.

P. FREUNDLER.

Influence de l'alcool éthylique sur la dissociation électrolytique de l'eau; R. LOWENHERZ (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 283-302). — Le nombre de molécules gr. d'eau dissociées qui existent dans 1 l. d'eau à 25° a été trouvé, par la méthode d'Ostwald modifiée par M. Nernst, de $1.075 - 1.087 \times 10^{-7}$.

Ces valeurs concordent avec celles d'Arrhénius et de Kohlrausch. En ce qui concerne les sol. alc., l'auteur constate : 1° Que la dissociation de l'eau décroît rapidement avec la concentration de l'alcool; en d'autres termes, que l'eau exerce sur ses propres molécules une action plus dissociante que l'alcool éthylique; 2° Que dans le cas de sol. concentrées d'alcool, le nombre des ions est proportionnel à la racine carrée de la quantité totale d'eau.

P. DUTOIT.

Sur la purification de l'eau par la distillation; G. A. HULLETT (*Journ. Phys. Ch.*, t. 4, p. 91; 11.96). — L'auteur obtient de l'eau absolument pure en opérant de la façon suivante : 10 l. H²O distillée sont mélangés avec 50 cc. d'une sol. saturée de K²Cr²O⁷ et 50 cc. de H²SO⁴. On laisse reposer le tout pendant quelques jours puis l'on distille. 2 l. de produit ainsi obtenus sont distillés de nouveau après addition de 50 cc. d'une sol. saturée d'hydrate de Ba. L'eau ainsi obtenue a une conductibilité électrique égale à 0,76-0,78, d'après M. Kohlrausch; celle de l'eau absolument pure est égale à 0,70. L'appareil employé pour la distillation se compose d'une corne tubulée dans le col de laquelle pénètre un tube de Pt destiné à servir de réfrigérant. L'extrémité de ce tube arrive jusqu'à l'entrée du col, de telle façon que l'eau, qui ne se condense pas sur Pt, retombe dans la cornue. La tubulure est munie d'un bouchon traversé par l'une des branches

d'un siphon à robinet; on peut ainsi renouveler l'eau sans arrêter la distillation.

P. FREUNDLER.

Sur la volatilité de certains sels minéraux; T. H. NORTON et D. M. ROTH (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 155; 12.3.97). — Les auteurs ont pu déterminer la volatilité d'un certain nombre de sels en se servant d'une méthode qui a été indiquée autrefois par Bunsen. Cette méthode consiste à placer dans la boucle d'un fil de Pt un perle de sel, pesant 0^{sr},01 et à noter le temps au bout duquel la flamme cesse d'être colorée. Cette méthode est naturellement d'un emploi restreint. Si l'on prend comme unité le temps employé pour volatiliser 0^{sr},1 NaCl, on obtient pour les autres sels les chiffres suivants pour leur volatilité relative :

NaCl : 1 — SO⁴Na² : 10 — CO³Li² : 10 — SO⁴K² : 6,73 — CO³Na² : 7,38
— CO³K² : 3,61 — KCl : 0,923 — KBr : 0,538 — KI : 0,423 —
B⁴O⁷Na² : 16,54 — NaFl : 8,04 — KFl : 3,04 — BaCl² : 120.

La volatilité n'augmente donc pas en raison inverse du poids atomique du métal. D'après les auteurs, les chlorures de Sr, de Mg et de Ca ne se prêtent pas à ces déterminations, car ils laissent un résidu fixe d'oxyde.

P. FREUNDLER.

Sur les imidosulfonates (II); E. DIVERS et T. HAGA (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1620-1634; 12.96). — Le premier mémoire des auteurs sur ce sujet a paru en 1892 (*Ibid.*, t. 64, p. 943; *Bull.*, 3^e série, t. 14, p. 852); dans le présent travail, ils comparent leurs résultats avec ceux obtenus par M. Berglund et décrivent un certain nombre de sels nouveaux : les sels de strontium Az²(SO³)³Sr³ + 13H²O et Az(SO³)²SrNa + 3H²O, ceux de calcium Az²(SO³)⁴Ca³ + 8H²O et Az(SO³)²CaH + 3H²O ainsi que des sels mercurieux et mercuriques.

L. BOURGEOIS.

Sur l'acide amidosulfonique; E. DIVERS et T. HAGA (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 1634-1654; 12.96). — Cet acide est l'ac. ammoniacal-sulfonique ou *acide sulfamique* AzH².SO³H. Le présent travail constitue une monographie très complète; il énumère d'abord tous les modes de production de cet ac. signalés par les divers chimistes (s'y reporter); il donne ensuite les méthodes de préparation qui consistent dans la sulfonation soit de AzH².OH, soit de AzO³Na. Dans le premier procédé, on sature de gaz SO² une solution refroidie à 0° de (AzH³O)²SO⁴II². Dans le second, on traite de même par SO² une solution de AzO³Na en présence de CO³Na²; il

s'engendre d'abord du nitrosulfonate qu'on dédouble par hydrolyse en imidosulfate, puis en amidosulfonate et SO^4NaH . On neutralise alors par CO^3Na^2 , on sépare par cristallisation SO^4Na^2 et l'on précipite $\text{AzH}^2\text{SO}^3\text{H}$ par addition d'un grand excès de SO^4H^2 concentré. — On décrit ensuite les propriétés de l'ac. amidosulfonique, corps assez peu soluble dans l'eau, surtout après addition de SO^4H^2 . L'ac. une fois obtenu permet de préparer aisément ses sels, en partie étudiés déjà par M. Berglund (*Bull.*, 3^e série, t. 29, p. 422). Les auteurs font connaître quelques sels nouveaux, notamment $6(\text{AzH}^2.\text{SO}^3\text{H}) + 5\text{SO}^4\text{Na}^2 + 15\text{H}^2\text{O}$, les sels ferreux à $5\text{H}^2\text{O}$ et ferriques, un sel mercurique basique $(\text{AzH}^2\text{SO}^3\text{HgO})^2\text{Hg} + 2\text{H}^2\text{O}$; ils terminent par l'étude des décompositions pyrogénées de l'ac. amidosulfonique et de ses sels.

L. BOURGEOIS.

Sur quelques variétés particulières de fer ; T. H. NORTON (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 108; 12.3.97). — Ce mémoire renferme la description d'un échantillon de fonte provenant d'un haut-fourneau qui est resté plus d'un an en activité, et d'un morceau d'acier qui avait été soumis pendant quelque temps à l'action de la partie obscure de la flamme d'un bec Remsen. L'échantillon de fonte a une structure crist. et présente un clivage cubique. Malgré cela, il est très malléable. Il possède la composition suivante :

Mn : 0.0362 0/0 — Si : 0.0262 0/0 — S : 0.0103 0/0 — P : 0.8285 0/0
— C : 0.1035 0/0.

Le morceau d'acier a été transformé superficiellement en une substance extrêmement friable qui ne renferme plus que 0,6423 0/0 de C, c'est-à-dire le 1/7 de la proportion primitive. P. FREUNDLER.

Sur un alliage de tungstène et de fer ; T. H. NORTON (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 110; 12.3.97). — L'auteur a analysé un alliage de Fe et de Tu qui est remarquable à cause de sa dureté; cet alliage possède un aspect assez brillant; sa surface est criblée de soufflures. Il est assez brisant; sa D. est égale à 14,55 et sa dureté dépasse un peu celle du quartz. La composition de cet alliage est la suivante :

Tu : 93,2-93,4 — Fe : 6,1-6,2. P. FREUNDLER.

Contribution à l'étude des solutions aqueuses d'alun ; Harry C. Jones et E. MACKAY (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 83; 16.2.97). — Les auteurs ont comparé la conductibilité électrique et les ab.

du point de congélation des solutions de $(\text{SO}_4)_3\text{Al}^3$, de K_2SO_4 , de Na_2SO_4 , des sulfates de Cr, Fe, etc., et des aluns correspondants. Il résulte de leurs expériences que : 1° Les aluns possèdent en solution, une conductibilité spécifique qui est exactement la moyenne des conductibilités des sulfates qui les constituent. Il en résulte que la mol. des aluns est dissociée complètement en ions SO_4 , R^+ , H^+ , etc., comme si la solution renfermait les sulfates isolés. 2° En sol. concentrée, la conductibilité spécifique des aluns est moindre que la moyenne des conductibilités des sels constituants. Cette différence augmente avec la concentration ; elle est du même ordre que celle qui a été signalée à propos des autres sulfates doubles, et elle est beaucoup plus forte que celle qu'on observe dans les sol. renfermant un mélange de deux sels qui ne sont pas susceptibles de cristalliser ensemble. Il en résulte que dans les solutions concentrées, les mol. des aluns ne sont pas complètement dissociées. 3° L'alun de Cr présente une différence bien plus notable que l'alun ordinaire. Il est donc moins dissocié. 4° Dans les solutions modérément concentrées, les aluns abaissent le point de congélation de l'eau d'une quantité de 10-11 0/0 inférieure à celle dont ce point serait abaissé par le mélange des sulfates si ceux-ci n'étaient pas combinés. Les aluns sont donc susceptibles d'existence en solution aqueuse, au moins à partir d'une certaine concentration.

P. FREUNDLER.

Sur les siliciures de cuivre et de fer ; G. de CHALMOT (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 118 ; 16.2.97). — L'auteur a décrit dans un mémoire précédent un *siliciure de cuivre* auquel il a attribué la formule Cu^2Si^3 (*Ibid.*, t. 18, p. 95). Il a reconnu après coup que ce composé était en réalité un mélange de cuivre, de silicium et du siliciure de cuivre Cu^2Si décrit par M. Vigouroux (*C. R.*, t. 99, p. 914). Le siliciure de M. Chalmot n'est attaqué que partiellement par l'eau régale qui dissout Cu et le siliciure, tandis qu'il reste un résidu de Si crist. Il résulte de là que lorsqu'on chauffe dans le four électrique un mélange de Si, Cu et de charbon, la combinaison du Cu et Si n'est pas totale. Il existe au contraire un état d'équilibre entre Cu, Si et Cu^2Si .

Siliciures de fer. — On a décrit les quatre siliciures de fer qui correspondent aux formules Fe^2Si , Fe^3Si^2 , FeSi^3 et FeSi^2 . L'existence de ce dernier a été mise en doute par M. Moissan. En chauffant dans le four électrique un mélange de Si, Fe et C, l'auteur obtenu des alliages de Fe et Si renfermant de 35 à 40 0/0 de Si. L'un de ces alliages a été pulvérisé et traité par HCl dilué. On a

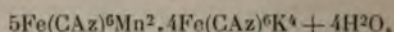
obtenu de cette façon un résidu crist. grisâtre qui a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour FeSi^2 .
Cu.....	82.61	81.71
Si.....	17.39	18.29

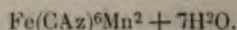
Le siliciure de fer Fe^2Si^2 paraît donc susceptible d'existence. L'alliage dans lequel on l'a isolé en renferme environ 20 0/0.

P. FREUNDLER.

Sur les ferrocyanures de zinc et de manganèse; Edmond H. MILLER (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 1100; 10.10.96). — MM. Prescott et Johnson ont attribué les formules $\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{Zn}^4$ et $\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{Mn}^2$, aux pptés obtenus en traitant les sels de Zn et de Mn par le ferrocyanure de potassium. Ces formules ne concordent pas avec les résultats des déterminations volumétriques du Zn et du Mn au moyen du ferrocyanure de potassium. Le sel normal $\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{Zn}^2 + 4\text{H}_2\text{O}$ s'obtiendrait, d'après M. Wyrouboff, en faisant agir l'acide ferrocyanhydrique sur les sels de zinc; dans tous les autres cas, il se formerait un *sel double* dont la composition est exprimée par la formule $3\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{Zn}^2 \cdot \text{Fe}(\text{CAz})^6\text{K}^4 + 12\text{H}_2\text{O}$. On obtiendrait de même à partir du sel de Mn et du ferrocyanure de potassium, le *sel double* suivant :



tandis qu'avec $\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{H}^4$ on obtient le *sel normal*



D'après M. Stone, le ppté obtenu avec l'acide ferrocyanhydrique et un sel de Mn, aurait la composition $\text{Fe}^2(\text{CAz})^6\text{Mn}^2$. Cette formule concorde mieux avec les résultats analytiques que celle de M. Wyrouboff; malgré cela, l'auteur persiste à nier l'existence d'un ferrocyanure de manganèse. M. Hiller emploie comme indicateur dans les dosages volumétriques, PtCl_4 au lieu du chloroplatinate d'urane. Le premier n'est pas sujet à donner des résultats variables en présence de HCl; il donne à chaud une coloration d'un vert émeraude qui indique la fin de la réaction.

P. FREUNDLER.

Sur les oxalates de zirconium; F. P. VENABLE et Charles BASKERVILLE (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 12; 2.3.97). — Les auteurs ont préparé un certain nombre d'oxalates basiques et d'oxalates doubles de zirconium. Les oxalates ac. sont également

insolubles d'existence. — *Oxalates basiques*. En mélangeant une solution saturée d'ac. oxalique avec une solution légèrement acide de chlorure de zirconium, on obtient immédiatement un précipité gélatineux répondant à la formule $\text{Zr}(\text{C}^2\text{O}^4)^2 \cdot 2\text{Zr}(\text{OH})^4$; la liqueur filtrée laisse déposer au bout de quelques temps un nouvel oxalate ayant la composition $2\text{Zr}(\text{C}^2\text{O}^4)^2 \cdot 3\text{Zr}(\text{OH})^4$. Ces deux sels sont très peu solubles dans les ac., ils se décomposent à 100°. — *Oxalate ac.* Lorsqu'on dissout de la zircone dans un grand excès d'ac. oxalique, qu'on ajoute HCl, et qu'on filtre pour séparer le dépôt qui se forme immédiatement, on obtient successivement des cristaux d'ac. oxalique et d'un *oxalate acide* $\text{Zr}(\text{C}^2\text{O}^4)^2 \cdot \text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$ sous forme de prismes sol. dans l'eau. — *Oxalates doubles*. L'*oxalate de sodium et de zirconium* $\text{Zr}(\text{C}^2\text{O}^4)^2 \cdot 3\text{Na}^2\text{C}^2\text{O}^4 \cdot \text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ s'obtient en dissolvant de l'hydrate de zirconium dans un excès d'ac. oxalique et en ajoutant à cette liqueur NaOH concentrée jusqu'à neutralisation. Le sel se dépose par évaporation en prismes peu solubles. Lorsqu'on mélange des sol. ac. d'oxalate de Na et de chlorure de zirconium, on obtient un ppté blanc, gélatineux, qui constitue un mélange de l'hydrate $\text{Zr}(\text{OH})^4$ et d'un oxalate double de composition variable. On arrive au même résultat en précipitant le chlorure de zirconium par les oxalates neutres ou ac. ou les quadroxalates de potassium et d'ammonium. Les pptés sont constitués par des mélanges d'oxalates alcalins, d'oxalates basiques de zirconium et d'hydrate de zirconium. Ainsi, avec l'oxalate ac. de K et le chlorure de zirconium, on obtient le sel basique $\text{Zr}(\text{C}^2\text{O}^4)^2 \cdot 2\text{Zr}(\text{OH})^4$. Pour préparer l'*oxalate double de potassium et de zirconium* $[\text{Zr}(\text{C}^2\text{O}^4)^2 \cdot \text{K}^2\text{C}^2\text{O}^4]^2 \cdot \text{H}^2\text{C}^2\text{O}^4 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$, on neutralise par KOH une solution d'hydrate de zirconium dans l'ac. oxalique et l'on évapore la liq. filtrée. Le sel double ressemble beaucoup à celui de Na. L'*oxalate d'ammonium et de zirconium* $\text{Zr}(\text{C}^2\text{O}^4)^2 \cdot 2(\text{AzH}^4)^2\text{C}^2\text{O}^4$, s'obtient comme le précédent. Il est peu stable et se décompose en oxalate d'ammonium et en $\text{Zn}(\text{OH})^4$, lorsqu'on chauffe sa solution.

P. FREUNDLER.

Sur quelques perfectionnements apportés au dosage colorimétrique du cuivre; George L. HEATH (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 24; 2.3.97). — Cu peut être dosé colorimétriquement dans un minerai renfermant Fe, Al^2O^3 et SiO^2 , à la condition d'opérer dans certaines conditions qui ont été déterminées par l'auteur. L'échantillon bien pulvérisé est dissous à chaud dans AzO^3H légèrement étendu d'eau; on évapore la liq. en ajoutant

SO^4H^2 conc. de façon à chasser tout AzO^3H , et l'on élimine les métaux accompagnant Cu par l'un des trois procédés suivants : 1° On précipite Fe et Al par AzH^3 on filtre et on lave le ppté avec de AzH^3 diluée (10 0/0) jusqu'à ce que tout Cu ait été enlevé et que les eaux de lavages soient absolument incolores ; 2° La liqueur qui renferme Cu, Fe et Al est filtrée et réduite au moyen de quelques baguettes d'Al ; de cette façon, Cu seul est précipité. On le filtre, on le lave, et on le redissout ensuite dans AzO^3H additionné de SO^4H^2 ; 3° on précipite, Fe et Al par AzH^3 , on filtre, on lave, puis on redissout le précipité dans très peu d' SO^4H^2 et l'on précipite de nouveau par AzH^3 . Les eaux de lavage des deux opérations sont réunies. La solution cuivrique ainsi obtenue est évaporée une fois ou deux avec SO^4H^2 pour chasser tout AzO^3H . On sursature ensuite avec AzH^3 jusqu'à ce que la teinte de la solution soit franchement bleue, on porte le volume de la solution à 200 cc. et l'on compare sa couleur avec celle d'une série d'étalons préparés d'avance. Cette méthode permet de doser Cu avec une approximation de 0,5 0/0 environ.

P. FREUNDLER.

Analyse d'un rail de fer provenant d'une galerie d'une ancienne mine de houille ; H. P. TALBOT et A. G. WOODMAN (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 1 ; 2.3.97). — Les auteurs ont analysé un morceau de rail provenant d'une mine de houille qui avait été inondée pendant un certain temps. La partie extérieure de ce rail est dure et noire, sa densité est égale à 2,45 ; l'intérieur est gris et possède une densité de 2,16.

L'analyse de ces deux parties a donné les résultats suivants :

	Couche	
	extérieure.	intérieure.
Perte au rouge.....	7.50 0/0	8.75 0/0
Fer total.....	42.00	38.10
Silicium total.....	5.85	10.60
Phosphore total.....	3.60	3.75
Soufre à l'état de sulfure.....	2.30	0.73
Soufre total.....	4.65	1.41
Carbone graphite.....	9.50	16.00

Le silicium est à l'état de silice ou de silicate ; une partie du fer se trouve à l'état libre et une partie du carbone à l'état de carbures métalliques, car il se dégage des hydrocarbures gazeux lorsqu'on traite un fragment du rail par un acide.

P. FREUNDLER.

Sur l'analyse mécanique des scories basiques renfermant du phosphore; H. W. WILEY (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 19; 2.3.97). — Le dosage de l'acide phosphorique soluble au moyen du citrate acide d'ammonium ne fournit pas en général de résultats suffisamment exacts pour qu'on puisse se servir de cette méthode pour établir la valeur d'une scorie phosphatée comme engrais. Ces scories renferment, en effet, du phosphate neutre et du phosphate tribasique, et ce dernier protège souvent le premier contre l'attaque du citrate. L'auteur propose d'effectuer une séparation mécanique des scories en les pulvérisant, et en les lévigeant avec de l'alcool à 90 0/0, de façon à isoler des portions de moins en moins denses et de plus en plus fines. Si l'on analyse ces différentes fractions, on reconnaît que la proportion d'acide phosphorique soluble augmente à mesure que les poussières sont plus fines. En réalité, l'attaque devient plus facile. La lévigation s'opère dans de grands flacons qu'on agite au moyen d'une turbine.

P. FREUNDLER.

Remarques sur le point final de la titration de l'argent d'après la méthode de Gay-Lussac; C. HOITSEMA (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 272-282). — On sait que, lorsqu'une solution d' AzO^3Ag a été précipitée par la quantité équivalente de NaCl , la liqueur qui surnage se trouble encore par l'addition de AzO^3Ag ou de NaCl . L'auteur explique ce phénomène par la solubilité du AgCl , dont une certaine quantité existe à l'état dissocié dans la sol. L'addition de AzO^3Ag ou de NaCl augmente le nombre des ions Ag ou Cl , et, comme le produit des ions doit rester constant, il se précipite AgCl . En admettant pour la solubilité de AgCl dans l'eau la valeur trouvée par Stas, soit 250.10^{-8} mol. gr. par litre, l'auteur a calculé la sensibilité de la réaction. Les observations de Stas et de Mulder conduisent à ces résultats concordants que 1 p. de AgCl produit un trouble encore appréciable dans 3 à 500000 parties d'eau. Les iodure et bromure d' Ag , étant moins solubles que le chlorure, ne donnent pas lieu aux mêmes phénomènes.

P. DUTOIT.

Sur la proportion de chlore et d'azote (sous forme d'acide azotique et d'ammoniaque), que contiennent certaines eaux de pluie des tropiques; J. B. HARRISON et John WILLIAMS (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 1; 2.3.97). — Les eaux de pluie tropicales ne paraissent pas renfermer plus de Cl ou d' Az à l'état d' AzO^3H ou d' AzH^3 que les eaux de pluie des zones tempérées. Des déterminations ont été faites à peu près simultanément

aux Barbades et dans la Guyane anglaise et elles ont fourni les résultats suivants :

Chlore.	Azote nitrique.	Azote ammoniacal.
2,47 — 47,04	0,001 — 0,94	0,000 — 1,812

P. FREUNDLER.

Sur le dosage de l'acide borique dans les aliments; L. de KONINGH (*Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 19, p. 55; 2.3.97). — L'acide borique peut être titré au moyen de NaOH normale en présence de glycérine et en se servant de phénolphtaléine comme indicateur. Dans le cas des aliments, il est nécessaire de prendre certaines précautions. — *Dosage de l'acide borique dans les œufs crus.* 5 gr. d'œuf cru sont additionnés de quelques gouttes de NaOH à 50 0/0, puis calcinés. Le résidu est pulvérisé, épuisé avec de l'eau bouillante, calciné de nouveau et épuisé une seconde fois. Les deux liqueurs sont alors réunies, neutralisées par SO^4H^2 en présence de méthylorange et chauffées à l'ébullition pour éliminer CO^2 . On ajoute ensuite de la glycérine (1/2 volume), puis de la phtaléine et l'on titre avec NaOH décimale. NaOH doit être titrée préalablement avec de l'acide borique cristallisé. Les œufs renferment toujours une certaine quantité de PO^4H^3 dont on doit tenir compte. On peut toutefois admettre approximativement que l'acide phosphorique contenu dans 5 gr. d'œuf cru correspond à 3 cc. de NaOH décimale. Avant de doser l'acide borique, il est nécessaire de s'assurer de sa présence au moyen de l'alcool et de SO^4H^2 . — *Dosage de l'acide borique dans le lait.* On opère comme dans le cas précédent, sur 10 gr. de lait auxquels on ajoute 1 cc. de NaOH.

P. FREUNDLER.

Dosage volumétrique de l'arsenic; Emerich SZARVAZY (*B. ch. G.*, t. 29, p. 2900; 11, 4, 97). — As est précipité à l'état de sulfure et le liquide est filtré dans un tube de verre long de 80 cent. à 1 m., muni d'un tampon d'amiant vers le sixième de sa longueur. On lave à l'eau, puis à l'alcool, et on dessèche complètement le sulfure en faisant passer dans le tube un courant de CO^2 et en chauffant modérément. On introduit alors dans le tube un tampon de coton de verre, destiné à condenser As^2O^3 ; on y fait passer un courant d'O et on chauffe le sulfure jusqu'au rouge. Quand la transformation est complète, on déplace SO^2 par un courant d'air, on dissout As^2O^3 dans NaOH et on titre au moyen de l'iode après acidulation par HCl et addition de CO^3NaH .

E. BLAISE.

Dosage du molybdène et du vanadium ; Carl FRIEDHEIM (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2981 ; 11, 1, 97). — Article de polémique.

Sur les procédés d'analyse du fer et de l'acier que l'on possède actuellement ; C. B. DUDLEY (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 93 ; 12.3.97). — L'auteur passe en revue les méthodes d'analyse des fers, aciers, fontes, etc., et les procédés de dosage qui s'y rapportent (dosage de C, P, Tu, Mn, Ti).

P. FREUNDLER.

Sur le dosage du soufre dans la fonte ; Andrew A. BLAIR (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 111 ; 12.3.97). — Lorsqu'on dose le soufre dans la fonte en traitant celle-ci par HCl et en oxydant les gaz qui se dégagent au moyen de MnO^4K , on trouve toujours des résultats trop faibles, car le résidu de l'attaque par HCl contient encore des produits sulfurés. On n'arrive pas à de meilleurs résultats en faisant passer les mêmes gaz avec H dans un tube chauffé au rouge. Le procédé le plus exact pour doser le S total, consiste à dissoudre l'échantillon (5 gr. au moins), dans AzO^3H concentré, additionné du même poids d' AzO^3Na , à évaporer à sec dans une capsule de Pt et à calciner le résidu. On reprend ensuite par une solution très diluée de CO^3Na^2 , on filtre, on acidule par HCl et on précipite à chaud par BaCl^2 . En résumé, la fonte renferme S sous quatre modifications qui sont : S transformable en H^2S par le traitement par HCl ; S transformable par le même traitement en composés volatils qui ne sont pas oxydés par l'eau de brome ou par MnO^4K ; S non attaqué par HCl, mais oxydé complètement par AzO^3H ou par l'eau régale ; S non attaqué par HCl, par AzO^3H ou par l'eau régale.

P. FREUNDLER.

Sur une méthode rapide de dosage du silicium dans les fers siliciés ; C. B. MURRAY et G. P. MAURY (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 138 ; 12.3.97). — Les auteurs ont obtenu de bons résultats en employant la méthode suivante pour doser Si dans le fer et dans la fonte : L'échantillon ($0^{\text{gr}},5$) pulvérisé très soigneusement est placé dans une capsule de Pt et recouvert d'un mélange d'eau (50 vol.) de HCl de $D=1,2$ (10 vol.) et d' SO^4H^2 à 25 0/0 (12 vol.). On chauffe jusqu'à ce que les vapeurs de SO^4H^2 commencent à se dégager, on laisse refroidir, on ajoute 10 vol. de HCl et 70 vol. de H^2O et on fait bouillir la liqueur. On filtre, on lave le résidu avec de HCl puis avec de l'eau, on calcine le résidu dans un creuset de Pt et on le pèse. On ajoute ensuite quelques gouttes de SO^4H^2 , on évapore à siccité, on calcine et on pèse. La diffé-

rence des deux pesées donnera le poids de SiO_2 correspondant au Si renfermé dans la fonte. Cette méthode fournit des résultats suffisamment exacts.

P. FREUNDLER.

Sur une méthode d'analyse complète des minerais de fer; remarques sur la méthode de Saernstroem pour le dosage du manganèse; George AUCHY (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 139; 12.3.97). — L'auteur propose en résumé la méthode suivante : Dissoudre 0^{gr},5 du minerai dans de l'eau régale et séparer la silice par le procédé habituel. Filtrer, ajouter 7 gr. de AzH_4Cl et étendre la liqueur à 300 cc. Ajouter, goutte à goutte, la solution de CO_3Na^2 jusqu'à l'apparition d'un léger trouble. Chauffer à l'ébullition pour précipiter le fer et ajouter encore quelques gouttes de CO_3Na^2 ; filtrer et laver le précipité, le redissoudre dans HCl et précipiter par AzH_3 . Ce ppté renferme le fer et l'alumine qui sera dosée par différence. La liqueur filtrée du premier ppté est chauffée à l'ébullition et traitée par AzH_3 qui précipite le reste de Al. On filtre et on titre Mn de la liqueur au moyen du permanganate. Le Mn précipité est redissous dans HCl , et la chaux et la magnésie sont dosées par le procédé usuel. Cette méthode est aussi exacte et plus rapide que celle qui consiste à précipiter le fer et l'alumine à l'état d'acétates basiques, à condition d'opérer comme il vient d'être dit, et en particulier de chasser tout CO_2 avant de précipiter $\text{CCl}(\text{OH})$ par AzH_3 . Sans cela, l'alumine entraîne un peu de Mn. Si le minerai renferme Zn, Ni ou Co, après avoir filtré le précipité de fer, on précipite l'alumine, Mn, Zn, Ni, Ca au moyen du $(\text{AzH}_4)^2\text{S}$ et on sépare ces derniers métaux par les procédés usuels. D'après certains auteurs, la méthode de Saernstroem ne peut être appliquée aux minerais de fer qui renferment beaucoup de Zn. Dans de pareils cas, l'auteur propose de titrer Zn au moyen du ferrocyanure de potassium après avoir précipité complètement Fe et Mn.

P. FREUNDLER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la préparation du diacétylène (butanediine) à partir de l'acétylure cuivreux; A.-A. NOYES et C.-W. TUCKER (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 123; 16.2.97). — Reboul a montré que lorsqu'on absorbe par Br de l'acétylène qui a été préparé par

décomposition de l'acétylure de cuivre, on obtient une certaine quantité d'un produit bromé cristallisé (*C. R.*, t. 54, p. 1229). Les auteurs ont reconnu que ce produit ne se forme pas lorsqu'on opère avec de l'acétylène préparé au moyen de CaC_2 . On ne l'obtient qu'en décomposant l'acétylure cuivreux par HCl ou par CAzK (rendement 5-6 0/0 de la quantité d'acétylène théorique). Les rendements s'élèvent jusqu'à 9 0/0 lorsqu'on mélange l'acétylure cuivreux avec CuCl_2 en quantité équimoléculaire. C'est donc un produit d'oxydation de l'acétylure.

Lorsqu'on chauffe au B.-M. pendant quelques heures un mélange équimoléculaire de CuCl_2 et d'acétylure cuivreux, la solution est complètement décolorée et tout Cu est à l'état cuivreux. Le bromure $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^6$ crist. en lamelles rhombiques F. à $183^\circ,5$. Lorsqu'on le chauffe au-dessus de son point de fusion il se décompose en perdant Br . Il distille vers 220° sous la pression de 20 mm. en se dissociant partiellement; mais il se reforme de nouveau par refroidissement. Ce bromure provient d'un carbure C^4H^2 auquel les auteurs assignent la constitution : $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$, en se basant sur le fait que c'est un produit d'oxydation de l'acétylure cuivreux, et qu'il est absorbé complètement par le chlorure cuivreux.

P. FREUNDLER.

Sur l'influence de la lumière sur la séparation du brome et de l'iode dans les bromures et les iodures organiques; J. H. KASTLE, W. A. BEATTY (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 139; 16. 2. 97). — Les amides bromées et iodées de la série aromatique perdent facilement I et Br à la lumière. Les auteurs ont fait un certain nombre d'exp. dans le but de déterminer les conditions dans lesquelles ces réactions s'effectuent. Ils ont introduit dans des tubes scellés une série de composés bromés ou iodés, soit seuls, soit avec H_2O , et ils ont exposé une partie de ces tubes à la lumière solaire, tandis que les autres étaient placés dans un endroit obscur. Les expériences ont été faites avec les corps suivants : benzènesulfamide dibromée $\text{C}^6\text{H}^3.\text{SO}_2\text{AzBr}^2$; *p.* bromo benzènesulfamide dichlorée $\text{BrC}^6\text{H}^4.\text{SO}_2\text{AzCl}^2$; *p.* toluène disulfamidedichlorée $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{SO}_2\text{AzCl}^2$. Dans les deux premiers cas, les tubes exposés au soleil renfermaient Br libre, et dans le dernier, Cl libre. Les tubes témoins placés dans l'obscurité, ne présentaient aucun changement. D'autres expériences ont été faites en ajoutant aux composés bromés ou chlorés, des substances telles que l'iodoforme, l'ac. *p.* iodobenzoïque, le dibromobenzène, l'ac. *p.* iodosulfonique, etc. Dans tous les cas, Cl ou Br naissant ont

déplacé tout ou partie de l'I de ces dernières substances. Quant à l'influence de T., elle est très notable. Ainsi, en chauffant l'un des tubes à 100° pendant quelques heures, il se sépare autant d'I que si le même tube avait été exposé à la lumière solaire pendant trois jours.

P. FREUNDLER.

Sur la densité des solutions aqueuses d'acide formique; George M. RICHARDSON et Pierre ALLAIRE (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 149; 16. 12. 97). — Les auteurs ont déterminé la D. des sol. aq. d'ac. formique à toutes les concentrations comprises entre 1 et 100 0/0. Les déterminations ont été faites à l'aide d'un pycnomètre à 20° pour D., et par des titrations par NaOH en présence de phtaléine pour la concentration. Dans le tableau suivant sont résumées les densités et les contractions (en cc.) pour les principales concentrations.

Pourcentage d'acide formique (en poids).	Densité.	Contraction.
1 0/0	1,0020	"
10	1,0247	0,78
20	1,0489	1,23
30	1,0730	1,60
40	1,0964	1,81
50	1,1208	2,02
60	1,1425	1,50
70	1,1656	1,83
80	1,1861	1,45
90	1,2045	0,82
100	1,2213	"

Le maximum de contraction correspond donc à une teneur en acide de 50 0/0 environ.

P. FREUNDLER.

Sur l'allotropie du sucre de canne; F. G. WIECHMANN (*Journ. de Ph. et de Ch.*, t. 1, p. 69; 3.11.96). — L'auteur considère le sucre de pomme comme un état allotropique amorphe du sucre crist. Il a cherché à déterminer dans quelles conditions ce sucre amorphe redevenait cristallin. Les exp. ont été effectuées en fondant la saccharose pure à 160°, et en la coulant sur du marbre, de façon à obtenir des plaques de dimensions constantes. Ces plaques ont été ensuite abandonnées pendant des temps variables soit à la lumière, soit dans l'obscurité. Lorsque le sucre employé est pur et ne renferme pas de matières minérales, il peut rester indéfiniment amorphe. Si on lui a adjoint quelques 0/00 de

sels minéraux (CO_3Na^2 , CO_3NaH , CaO , etc.), la cristallisation s'effectue peu de temps après le refroidissement en commençant par la périphérie de la plaque et en gagnant peu à peu le centre. La lumière est sans influence sur la marche du phénomène. La composition centésimale et les proportions de saccharose, de glucose et de lévulose sont les mêmes dans des échantillons de sucre cristallisé et de sucre amorphe ayant la même provenance.

P. FREUNDLER.

Sur la loi de contraction dans la dissolution du sucre dans l'eau ; A. WOHL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 455 ; 8.3,97). — L'auteur rappelle brièvement la théorie de Scheibler sur la contraction des sol. sucrées et la développe de la façon suivante : L'état d'équilibre d'un système dépend de l'action attractive ou répulsive des atomes les uns sur les autres et de la pression interne de l'éther qui sépare ces atomes, ces deux actions étant de sens contraire. Si l'on mélange deux systèmes à la même T., à l'action réciproque des atomes de même espèce s'ajoute l'action des atomes différents les uns sur les autres. Pour que le système soit en équilibre, cette dernière force devra être compensée par un accroissement de la pression interne, c'est-à-dire par une contraction de volume. On ne peut admettre que l'action réciproque de masses mélangées obéisse à la loi des masses, c'est-à-dire qu'elle soit proportionnelle à la concentration dans l'unité de volume. Soit dv la contraction, V le volume total que devraient occuper les unités de masse de sucre et d'eau, s'il n'y avait pas contraction. Soit x la quantité de sucre renfermée dans l'unité de masse de la solution, $(1-x)$ étant la quantité d'eau, $\frac{x}{V}$ et $\frac{(1-x)}{V}$ représenteront respectivement les quantités de sucre et d'eau renfermées dans l'unité de volume. D'après ce qui précède, la contraction rapportée à l'unité de volume $\frac{dv}{V}$ sera proportionnelle au produit de concentration, soit :

$$\frac{dv}{V} = \alpha \frac{x}{V} \left(\frac{1-x}{V} \right) \quad dv = \alpha \left(\frac{1-x}{V} \right).$$

La constante α représentera l'action du sucre sur l'eau et réciproquement. On tire de là :

$$\alpha = \frac{d_v V}{x(1-x)}.$$

Si l'on remplace dv , V et x par leurs valeurs déduites de D. et des exp. effectuées à différentes concentrations, on obtient

pour α des valeurs voisines de 0,00303. En introduisant les notions de D à la place de celles de volume spécifique, on peut établir des formules simples qui donnent la densité des solutions de sucre à toutes les T.

P. FREUNDLER.

Sur la présence de la raffinose dans le sucre de betterave d'origine américaine; W. E. STONE et W. H. BAIRD (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 116; 12.3.97).— La raffinose $C^{18}H^{32}O^{16}$ qui a été retirée d'un certain nombre de végétaux (eucalyptus, coton, etc.), se rencontre dans des proportions très faibles dans le jus de betteraves (0.01-0.02 0/0). Elle joue néanmoins un rôle important dans la fabrication du sucre, en ce sens qu'elle empêche la cristallisation de ce dernier. Dans le procédé Steffen, qui est le plus employé en Amérique, on mélange les eaux-mères après chaque cristallisation avec du jus frais, de telle sorte que la raffinose s'accumule dans les résidus et les empêche de cristalliser. Il en résulte que les mélasses peuvent renfermer jusqu'à 16 0/0 de raffinose. Pour séparer la raffinose de la saccharose, les auteurs emploient la méthode suivante : 2 kil. de sirop de sucre sont additionnés d'eau et traités par un excès d'acétate basique de plomb. On filtre pour éliminer les matières albuminoïdes et l'on ajoute un excès d' AzH^3 étendue. Il se précipite aussitôt une combinaison plombique de raffinose et de saccharose, qu'on lave par décantation et qu'on décompose par CO_2 en présence de carbonate de soude. La liqueur filtrée est concentrée puis additionnée de strontiane dans la proportion de trois molécules pour une molécule de sucre et portée pendant quelques heures à l'ébullition. On obtient ainsi un ppté strontianique qui renferme encore de la saccharose à côté de la raffinose. Ce ppté est décomposé de nouveau par CO_2 , la liqueur filtrée est évaporée et le résidu est traité par de l'alcool méthylique froid. Ce dernier ne dissout que la raffinose et l'abandonne ensuite par évaporation sous forme de prismes aciculaires dont $(\alpha)_D = +103^{\circ},7$. La raffinose modifie complètement la forme crist. de la saccharose, même lorsqu'elle ne se trouve qu'en très faible proportion, de sorte qu'on ne peut pas distinguer au microscope de la raffinose pure d'une saccharose qui renferme 5 à 6 0/0 de raffinose. Lorsqu'on oxyde par AzO^3H de densité 1,15 une mélasse qui renferme de la raffinose, on n'obtient pas d'ac. mucique. Les auteurs ont vérifié qu'en ajoutant à cette mélasse une proportion très notable de galactose, le même phénomène se produisait. La saccharose masque donc facilement la raffinose.

P. FREUNDLER.

Condensation des éthers itaconiques- γ -disubstitués avec des aldéhydes et les cétones ; Hans STOBBE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 94 ; 25, 1, 97). — *Acide α -benzylidène- γ -diphénylitaconique* $\text{H}^3\text{C}=\text{C}=\text{CO}^2\text{H}$

$\text{H}^3\text{CH}=\text{CCO}^2\text{H}$. — On l'obtient par action de l'éthylate de sodium sur un mélange d'éther γ -diphénylitaconique et de benzaldéhyde. Très peu sol. dans l'eau et l'éther de pétrole, mais facilement sol. dans le benzène. Se décompose à 207°. Il se dissout en rouge dans SO^4H^2 et se colore en jaune à l'air. Le sel de Ca cristallise avec 3 molécules d'eau qu'il perd à 110° ; il est très peu sol. dans l'eau. — *Acide α -désylène- γ -méthylphénylitaconique*. S'obtient comme le précédent, mais à partir de l'éther γ -phénylméthylitaconique et du benzile. Poudre cristalline jaune, insol. dans l'eau et le benzène, sol. dans l'alc. absolu, l'éther chaud, le chloroforme et l'acétone. Cet ac. fond vers 227-230°. La solution étherée récente donne un sel de pipéridine peu soluble dans le benzène et fusible à 100° avec décomposition ; avec une solution ancienne, on obtient un sel facilement sol. dans le benzène et fusible à 200° ; à ces deux sels doivent correspondre deux ac. stéréoisomères. — *α -Isopropylène- γ -méthylphénylitaconique*. Obtenu comme le précédent, mais en remplaçant le benzile par l'acétone. Crist. F. avec décomposition à 223°. E. BLAISE.

Sur les dérivés de la caféine qui sont contenus dans la noix de kola ; James W. T. KNOX et Albert B. PRESCOTT (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 63 ; 2, 3, 97). — *Dosage volumétrique de la caféine*. — La méthode de Wagner peut être transformée en une méthode volumétrique de dosage de la caféine. On dissout celle-ci dans de l'eau, on ajoute HCl, on dilue de façon que la liqueur renferme environ 1 0/0 d'acide libre, et l'on titre au moyen du réactif de Wagner dont on a déterminé préalablement le titre avec de la caféine pure. Ce réactif doit être ajouté jusqu'à ce que la liqueur soit colorée en rouge vineux. On laisse reposer quelque temps, on filtre et l'on titre l'excès d'iode au moyen d'une solution d'hyposulfite. — *Analyse de la noix de kola*. La noix de kola renferme un ferment soluble oxydant. On peut le détruire en plongeant la noix coupée en tranches dans de l'eau à 60°, ou mieux dans de l'alcool à 45°. On peut alors conserver la noix sans altération. Pour en retirer les alcaloïdes, on la broie avec de l'alcool, on sèche la pâte ainsi obtenue et on l'épuise par le CHCl_3 bouillant qui dissout la caféine et la théobromine libres, celle-ci en très petite quantité. Le résidu est épuisé ensuite par l'alcool à 90 0/0

bouillant qui enlève la caféine combinée. On dose celle-ci en déterminant Az contenu dans la substance dissoute ou en précipitant l'extrait alcoolique par PbO . En opérant comme il vient d'être dit, on trouve que la noix de kola sèche renferme environ 1,1-1,2 0/0 de caféine libre et 1,8-2 0/0 de caféine combinée.

Les glucosides de la noix de kola ont été isolés en épuisant celle-ci par l'alcool, évaporant la liqueur, lavant le résidu à l'eau ou au chloroforme, redissolvant dans un alcali dilué et précipitant par un acide. On obtient ainsi un produit qui a la composition d'un mélange de tannates de caféine et de théobromine.

Le tannin de la noix de kola a été isolé en précipitant l'extrait alcoolique par l'acétate de plomb, en décomposant ensuite le précipité par H^2S en présence d'alcool et en évaporant la liqueur filtrée. Il se présente sous forme d'une substance amorphe, rougeâtre, insol. dans l'eau; les acides le dédoublent en glucose et en un composé amorphe, rougeâtre, insol. dans l'eau et dans les acides.

P. FREUNDLER.

Rectification; C. HARRIES (*D. ch. G.*, t. 30, p. 460; 8.3.97).

— L'auteur a publié récemment que l'action de $AzH^2.OH$ sur une solution alcoolique d'oxyde de méthyle donnait naissance à de la diacétonehydroxylamine. Ce produit ne s'obtient, en réalité, que dans des conditions tout à fait spéciales, le produit principal de la réaction étant l'oxime de l'oxyde de méthylyle qui a été décrite par M. Naegeli.

P. FREUNDLER.

Recherches dans la série de l'hexaméthylène; N. ZELINSKY

(*D. ch. G.*, t. 30, p. 387; 8.3.97). — L'auteur a publié autrefois qu'il obtenait deux carbures différents en C^6H^{12} , lorsqu'il réduisait l'iodure d'hexaméthylène provenant de l'ac. pimélique, au moyen de HI , d'une part, et Zn de l'autre et de HCl . La seconde de ces deux méthodes fournit uniquement de l'hexaméthylène normal, tandis que la première donne naissance, par suite d'une transposition moléculaire interne, à un autre carbure en C^6H^{12} (*D. ch. G.*, t. 28, p. 1022). Ce carbure s'obtient facilement en chauffant à 230° , pendant 6 heures, un mélange de l'iodure $C^6H^{11}I$ (30 gr.) avec HI fumant de D. 1,96 (8-10 vol.). En fractionnant le produit, on isole deux portions dont l'une bout à $71^\circ,5$ (3 gr.) et l'autre à $205-210^\circ$. Cette dernière paraît renfermer un carbure C^6H^{12} . Le carbure bouillant à $71^\circ,5$ répond à la formule C^6H^{12} . $D = 0,7501$ à 21° , et $n_D = 1,4105$ à 18° ; on en déduit pour la R_m le chiffre 27,76 (théorie 27,62). Ce carbure paraît identique au méthylpentamé-

lène que M. Semmler a préparé en partant de l'acide β -méthyl-pique (*D. ch. G.*, t. 25, p. 3515). Il n'est attaqué par Br que très lentement et avec dégagement de HBr. AzO³II fumant, exempt de vapeurs nitreuses, l'attaque avec violence. On sait que les carbures kaméthyléniques présentent une résistance beaucoup plus grande à l'action de cet acide.

P. FREUNDLER.

Sur l'action des chlorures d'acides sur les imidoéthers et sur les isianilides et sur la constitution des dérivés argentés de ces anilides; H. L. WHEELER et P. T. WALDEN (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 129; 16.2.97). — La formylacétanilide

$\text{H}^3\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{COCH}^3 \end{smallmatrix}$ fusible à 56-57° a été obtenue en faisant réagir H^3COCl sur l'éther phénylimidométhylque en solution dans de l'éther et de la ligroïne. Elle a été décrite précédemment et fournit l'acétanilide lorsqu'on la traite par un alcali (*Ibid.*, t. 18, p. 698).

La formylbenzanilide $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{COC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ se prépare en mélangeant directement l'éther imidé et $\text{C}^6\text{H}^5.\text{COCl}$. Elle crist. en aig., F. 112°. Les alcalis la décomposent en benzanilide et $\text{H}.\text{CO}^3\text{H}$. Quand on la fait cristalliser dans $\text{C}^2\text{H}^5.\text{OH}$ un mélange de benzanilide et de formylbenzanilide, celle-ci se dépose en premier sous forme d'aig.

La formylbenzènesulfanilide $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{SO}^2\text{C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ s'obtient en chauffant vers 40° pendant deux jours un mélange d'éther phénylimidoéthylque et du chlorure de l'acide benzènesulfonique. Elle crist. dans l'alc. bouill. en aig. incolores, F. 148-149°. NaOH diluée l'aide la dédouble en ac. formique et en benzènesulfanilide. En chauffant vers 80° un mélange d'éther o.-tolylformimidométhylque et de $\text{C}^6\text{H}^5.\text{COCl}$, les auteurs ont obtenu la formylbenzoyltoluidine

$\text{H}^3.\text{C}^6\text{H}^4\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{COC}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ fusible à 91° (Wheeler et Boltwood, *Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 381). La formylbenzoyl-p.-toluidine a été préparée d'une façon analogue. Elle a été décrite antérieurement (*oc. cit.*). Lorsqu'on la chauffe avec de $\text{C}^2\text{H}^5.\text{OH}$ pendant quelques mps, on la décompose en CO^2H et en benzoyltoluidine. En mélangeant à froid des solutions éthérées d'éther benzimidométhylque (1 mol.), et de $\text{C}^6\text{H}^5.\text{COCl}$ (1 mol.), on obtient un ppté d'aig. blanches qui constituent le dérivé benzoylé. Ce benzoate f. à 65°.

Il n'est pas attaqué par les alcalis froids, mais les acides même très dilués le transforment en dibenzamide. L'éther benzimidométhylque et $\text{CH}^3.\text{COCl}$ réagissent de la même façon pour donner naissance au dérivé acétylé, liquide visqueux qui bout à 139° sous

15 mm. Les acides dilués le transforment en acétylbenzamide. Le dérivé acétylé de l'éther benzimidoéthylique $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup Az.COCH^3 \\ \diagdown OC^2H^5 \end{smallmatrix}$

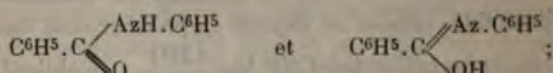
s'obtient de la même façon. Il bout à 151° sous 17 mm. Il possède les mêmes propriétés que les dérivés précédents. L'éther benzimidométhylique bromé $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup Az.Br \\ \diagdown OCH^3 \end{smallmatrix}$ a été obtenu comme l'in-

dique M. Stieglitz (*Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 751), en traitant l'éther benzimido-méthylique par le Br à froid. C'est un liquide jaunâtre, d'odeur agréable, qui distille sous une faible pression, sans se décomposer. AzH^3 concentrée et HCl l'attaquent en dégageant de l'Az dans le premier cas, Br dans le second. Le dérivé iodé $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup OCH^3 \\ \diagdown Az.I \end{smallmatrix}$ se prépare plus difficilement en chauffant au

B.-M. pendant quelques jours l'éther imidé avec I. On obtient ainsi un liquide jaunâtre qui se décompose à la distillation et qui noircit par AzH^3 ou par AzO^2H .

P. FREUNDLER.

Sur la constitution de la benzanilide; N. KNIGHT (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 152; 16. 2. 97). — Dans le but de trancher entre les deux formules

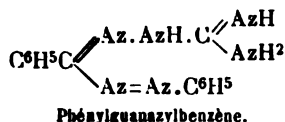
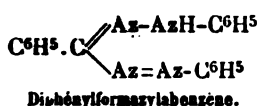


l'auteur a entrepris d'étudier l'action de $C^6H^5.COCl$ sur la benzènesulfanilide et réciproquement l'action du chlorure de l'acide benzènesulfonique sur la benzanilide. Ces deux réactions doivent donner naissance à des produits identiques si la première formule est juste, et à deux produits différents dans le cas contraire. En réalité, la réaction se passe d'une tout autre façon : Lorsqu'on chauffe à 140-180° un mélange de benzènesulfanilide et de chlorure de benzoyle, on obtient un mélange de *dibenzanilide* et du sel d'aniline de l'acide benzènesulfonique. Le benzènesulfonate d'aniline crist. en belles paillettes blanches fusibles à 231°. Lorsqu'on chauffe à 180° un mélange de chlorure de l'acide benzènesulfonique et de benzanilide, on obtient exactement les mêmes produits. On obtient également une petite quantité d'un composé fusible à 212°, qui n'a pas été étudié.

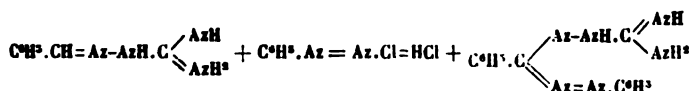
P. FREUNDLER.

Sur l'action des chlorures de diazoïques sur la benzyldéamido-guanidine; Edgard WEDEKIND (*D. ch. G.*, t. 30, p. 444; 8.3.97). — L'auteur a préparé un certain nombre de dérivés

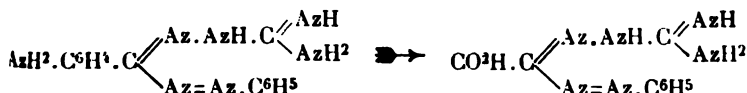
alogues aux dérivés formazyliques, dans lesquels un groupement H^3 est remplacé par le radical de la guanidine :



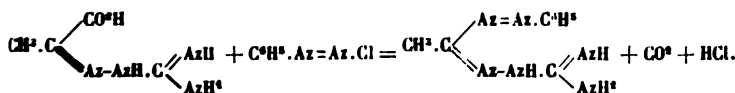
Ces composés s'obtiennent facilement en mélangeant à froid des sol. aq. ou alc. d'un chlorure diazoïque et de benzylidène-amidoguanidine :



L'auteur leur a donné le nom de *dérivés guanazyliques*. Ces corps sont, en général, bien crist. et colorés en rouge orangé; ils sont doués d'une stabilité remarquable. Leurs dérivés nitrés peuvent être facilement transformés en dérivés amidés, et ceux-ci étant diazotés donnent naissance à des colorants azoïques par suite de nouvelles copulations. Les dérivés guanazyliques résistent à l'action des oxydants (permanganate), à l'exception des dérivés amidés qui sont décomposés suivant l'équation



Ils sont très faiblement basiques et se dissolvent dans les acides sans former de sels. AzO^3H les transforme à chaud en dérivés du tétrazol. Les diazoïques réagissent également sur le produit de condensation de l'acide pyruvique et de l'amidoguanidine en donnant naissance au *guanazylméthane*

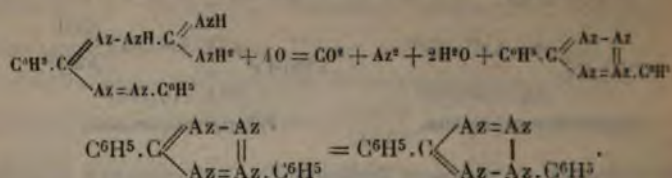


On se reportera au mémoire original pour la description de tous ces composés.

P. FREUNDLER.

Sur une nouvelle synthèse des dérivés phényliques du tétrazol ; Edgard WEDEKIND (*D. ch. G.*, t. 30, p. 449 ; 8.3.97).
- Lorsqu'on fait agir AzO^3H sous forme de vapeurs nitreuses, ou

encore AzO^3H concentré sur les dérivés guanazyliques, on transforme ceux-ci par oxydation en dérivés du phényltétrazol :



Le diphényltétrazol se prépare des deux façons suivantes :
 1° On sature une sol. chloroformique de phénylguanazyl-benzène par un violent courant de vapeurs nitreuses jusqu'à ce que la liqueur, qu'on laisse s'échauffer d'elle-même, se prenne en une masse crist. 2° On chauffe le phénylguanazylbenzène avec AzO^3H concentré (20 p.) vers 40-50°. La réaction s'effectue brusquement avec dégagement de vapeurs nitreuses. On maintient la température au-dessous de 80°, et lorsque la réaction est terminée, on précipite par H^2O et on fait crist. le produit dans de l'alcool. Si la température s'est élevée au-dessus de 80° pendant l'opération, on obtient un mélange de diphényltétrazol et d'un *dérivé nitré* fusible à 198-199°; celui-ci peut être préparé directement à partir du phénylguanazylnitrobenzène. Le diphényltétrazol ainsi obtenu crist. en aig.; F. 106°.

P. FREUNDLER.

Sur l'action physiologique des couleurs tirées de la houille; H. A. WEBER (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 1092; 10.10.90).

— L'auteur a étudié l'action de diverses matières colorantes sur certains animaux, tels que les lapins. Le rouge Magenta, la coralline ne sont pas toxiques. Des expériences plus précises ont été faites dans le but de déterminer si ces matières colorantes ne déterminaient le pouvoir digestif du suc pancréatique, de la pepsine, etc. L'auteur a traité des quantités déterminées de fibrine et de pepsine par des proportions croissantes de la matière colorante, et il a déterminé dans chaque cas la quantité de fibrine non dissoute. Le rouge d'acridine et le rouge Magenta n'agissent pas sur la pepsine, tandis que le jaune acide (oroline) diminue notablement son pouvoir digestif. Au 1/1600°, ce pouvoir est réduit de 27 0/0. Le jaune acide par contre n'agit pas sur la pancréatine en présence de bicarbonate de soude. Le rouge d'acridine, le rouge Magenta et le méthylorange agissent notablement sur le pouvoir de la pancréatine. Il résulte de là que les colorants de la houille agissent toujours sur l'un des deux ferments. P. FREUNDLER.

Le rôle de la pression osmotique dans le fonctionnement du
; G. TANMANN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 180-197). — Le sujet
 des recherches appartenant au domaine de la chimie physiolo-
 gique, nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

P. DUTOIT.

Sur les produits azotés dérivant des matières albuminoïdes
des plantules de quelques espèces de conifères; E. SCHULZE
t. phys. Ch., t. 22, p. 435). — Dans les plantules précédemment
 étudiées par l'auteur, l'asparagine et la glutamine représentaient la
 base principale des produits azotés cristallisables, isolés de la
 plante. Dans les plantules des conifères (*picea excelsa*, *abies pecti-*
ta, *pinus sylvestris*), c'est au contraire l'arginine qui prédomine,
 avec de quantités variables de glutamine et d'asparagine. Les
 résultats sont un peu différents selon que la plantule a végété
 sur le sable humide et à l'obscurité, ou au contraire dans le sol
 libre, à l'air libre, mais c'est toujours l'arginine qui prédomine.
 Même dans les semences qui n'ont pas germé, la quantité d'Az
 total dosé se confond sensiblement avec celle de l'Az albuminoïde;
 on peut bien admettre que c'est un produit du dédoublement des
 matières protéiques, et cette conclusion reçoit un appui très fort
 du fait que Hedin (*Zeit. phys. Ch.*, t. 21, p. 155) a trouvé l'ar-
 ginine parmi les produits du dédoublement des matières albumi-
 nes en présence de HCl chaud.

E. LAMBLING.

Sur l'apparition variable de quelques substances azotées
cristallisables dans les plantes en germination; E. SCHULZE
t. phys. Ch., t. 22, p. 441). — L'auteur a démontré dans un
 travail antérieur (*Ibid.*, t. 20, p. 306) la grande variété des produits
 azotés que l'on rencontre dans les jeunes plantules. C'est ainsi
 qu'il a pu extraire du *lupinus luteus* de la phénylalanine et de
 l'amido-valérianique, du *cucurbita pepo* de la leucine et de
 la tyrosine, du *vicia sativa* de la phénylalanine, de la leucine et de
 l'amidovalérianique, etc. On considère en général ces com-
 posés comme des produits de la décomposition des matières pro-
 téiques, très active dans ces organismes. Selon l'auteur, il ne
 peut pas, de la variété de ces produits, conclure que tel d'entre
 eux est plus caractéristique d'une espèce végétale donnée que tel
 autre. Il est probable, au contraire, que l'ensemble de ces compo-
 sés est le même dans toutes les plantules, mais que des opératio-
 ns chimiques ultérieures les font disparaître en proportions variables.
 Ainsi, dans la plantule de *lupinus luteus*, la tyrosine ne manque

pas complètement; dans *cucurbita pepo*, la glutamine est accompagnée d'un peu d'asparagine et, dans *vicia sativa*, l'asparagine est mêlée d'un peu de glutamine. On observe d'autre part que, dans la même espèce, un produit donné se rencontre tantôt en abondance, tantôt au contraire en qualité très faible ou nulle. Ainsi, dans les plantules de *cucurbita pepo*, on voit parfois, contrairement à ce qui arrive d'ordinaire (voy. plus haut), l'asparagine apparaître en quantité considérable, tandis que la glutamine échappe à toute recherche. L'auteur a réuni de nouveaux faits à l'appui de cette théorie en étudiant l'apparition de l'arginine et de quelques acides amidés : leucine, phénylalanine, acide amidovalérianique dans les plantules étiolées ou vertes de *vicia sativa*, *lupinus albus*, *lupinus luteus*, *lupinus angustifolius*, ayant végété pendant des temps variables dans du sable. Les résultats, pour les détails desquels nous renvoyons au mémoire original, confirment la théorie de l'auteur.

E. LAMBLING.

Recherches sur le sang des animaux nouveau-nés; Hugo WINTERNITZ (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 449). — L'auteur s'est servi de la pipette double de Hoppe-Seyler pour le dosage de l'hémoglobine dans le sang, pour vérifier à nouveau ce fait déjà connu, à savoir la grande richesse du sang des nouveau-nés en matière colorante. Chez le chien, la richesse en hémoglobine se maintient à 48 0/0 environ jusqu'à la vingtième heure; au bout de 2 jours, elle n'est plus que de 14 0/0 environ et, au bout de 3 à 4 jours, de 12 à 13 0/0. La richesse en matières solides va également en diminuant, mais non point parallèlement, c'est-à-dire que la diminution du taux de l'hémoglobine ne saurait être expliquée uniquement par une dilution progressive du sang. L'examen du sang des chats et des lapins nouveau-nés a donné des résultats analogues. Le sang de fœtus de chien arrivés à terme est aussi plus riche que celui de la mère. Dans un cas, trois fœtus directement extraits par laparotomie et n'ayant pas respiré donnèrent respectivement 17,36, 14,11 et 13,97 0/0 d'hémoglobine, tandis que le sang de la mère en contenait 10,19 0/0. Enfin, en déterminant chez des chiens nouveau-nés, à des âges différents, la quantité totale d'hémoglobine, l'auteur a trouvé que 100 grammes de poids vif renferment : à 20 heures 1^{er}, 346; à 2 jours, 0^{er}, 848; à 3 jours, 0^{er}, 778; à 7 jours, 0^{er}, 600 d'hémoglobine. Le nouveau-né apporte donc avec lui une provision d'hémoglobine.

E. LAMBLING.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Pompe à mercure avec dispositif pour la détermination des gaz du sang; F. NEESEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 478). — Cette pompe fonctionne automatiquement à l'aide d'une trompe à eau (Voir la description et la figure du mémoire original). E. LAMBLING.

L'unité des poids atomiques; K. SEUBERT (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 13, p. 229; 23.12.96). — Depuis plusieurs années déjà, quelques chimistes ont proposé de calculer les poids atomiques des corps simples en prenant O comme base et en lui attribuant le poids atomique 16,00, au lieu de prendre comme base la valeur non moins arbitraire $H=1,00$. De la sorte, les poids atomiques de la plupart des éléments, qui ont été déterminés par comparaison avec celui de O, ne dépendent plus de la valeur mal connue du rapport $\frac{O}{H}$; et, s'il arrive que de nouvelles recherches conduisent

à modifier la valeur admise pour ce rapport, le poids atomique de H seul sera atteint par ce changement. C'est d'après ce principe, adopté implicitement par Stas (*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, t. 10, n° 8; 1860), et explicitement par Marignac (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 1, p. 291; 1884), qu'ont été calculées les tables de poids atomiques d'Ostwald (*Allg. Chem.*, t. 1; 1885) et de Van der Plaats (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 7, p. 499; 1886).

L'auteur, qui a calculé avec L. Meyer une table de poids atomiques ayant au contraire pour base $H=1$ (Lothar Meyer und K. Seubert, *die Atomgewichte der Elementen*; Leipzig, 1883), proteste contre l'emploi de la base $O=16$. Il estime, en effet, que les recherches récentes de Morley, Thomsen, etc. (voir *Bull.*, 3^e série, t. 16, p. 1604) ont fourni pour le rapport $\frac{O}{H}$ une valeur assez certaine pour que l'argument indiqué plus haut n'ait plus de raison d'être, et qu'il y a lieu, dès lors, de revenir à la base $H=1$, car il est rationnel de rapporter tous les poids atomiques au plus petit d'entre eux.

M. VÈZES.

Acide amidosulfurique; E. DIVERS et T. HAGA (*J. of the coll. of sc. imp. univ., Japan*, t. 9, p. 219-258; année 1897). — Étude très détaillée de l'acide amidosulfurique AzH^2-SO^2-OH et de ses

SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. XVIII, 1897. — Trav. étrang. 44

sels avec un résumé des travaux antérieurs de Berglund (1876) et Raschig (1887). Pour le préparer, on part d'une diss. composée de $\text{AzO}^3\text{Na} + 1,5 \text{CO}^3\text{Na}^2 + 80 \text{H}^2\text{O}$; on sature par SO^2 jusqu'à réaction acide et on chauffe quelques instants pour achever la réaction. On sature l'acide libre par une addition de $0,5 \text{CO}^3\text{Na}^2$, puis on refroidit à 0° pour éliminer par crist. la majeure partie SO^4Na^2 . Enfin on ajoute $2.\text{SO}^4\text{H}^2$, qui provoque une crist. abondante d'acide amidosulfurique.

Cet acide crist. beaucoup plus facilement que la plupart de ses sels; orthorhombique, isomorphe avec le sel de $\text{K.D}_{19} = 2,03$. Sol. dans 100 p. d' H^2O : à 0° , 20 p.; à 70° , 40 p. SO^4H^2 et SO^4NaH diminuent beaucoup cette sol. et peuvent la réduire à 3 0/0.

F. à 250° en éprouvant une transformation chimique complète. La masse reprise par une solution alcaline donne une diss. renfermant $\text{SO}^4\text{H}(\text{AzH}^4)$ et de l'acide imidosulfurique $\text{AzH}=(\text{SO}^2-\text{OH})^2$.

L'acide amidosulfurique est immédiatement oxydé à froid par le mélange SO^4H^2 et AzO^3H ; à chaud, en solution alcaline par Ag^2O avec formation de miroir d'Ag sur les parois du ballon; et à la T. ordinaire par l'air au contact du noir de Pt.

Cet acide forme des sels neutres, basiques et doubles, facilement fusibles et décomposables, comme l'acide libre. Une monographie des principaux sels est donnée dans le mémoire. LE CHATELIER.

Conductibilité électrique de l'acide amidosulfurique; J. SAKURAI (*J. of the coll. of sc. imp. univ., Japan*, t. 9, p. 259-271; année 1897). — L'auteur conclut de ses mesures que cet acide doit être rapproché des acides minéraux les plus énergiques. Par son degré de dissociation électrolytique, il se rapprocherait de IO^3H .

LE CHATELIER.

L'acide imidosulfurique; E. DIVERS et T. HAGA (*J. of the coll. of sc. imp. univ., Japan*, t. 9, p. 195-217; année 1897). — Monographie des principaux imidosulfates avec discussion de résultats antérieurs de Berglund. Ce travail est la fin d'une étude sur l'acide imidosulfurique $\text{AzH}=(\text{SO}^2-\text{OH})^2$ publiée antérieurement dans le même journal (6^e année, 1893). LE CHATELIER.

Réduction des nitrososulfates; E. DIVERS et T. HAGA (*J. of the coll. of sc. imp. univ., Japan*, t. 9, p. 277-290; année 1897). — Les auteurs complètent et rectifient une étude antérieure de l'un d'eux (Londres, *Chem. Soc.*, t. 47, p. 203; année 1885) sur la réduction du nitrososulfate de potassium $\text{K}^2\text{Az}^2\text{SO}^5$ par l'amalgame

odium. Il ne se forme pas d'hydroxylamine, mais seulement de drazine. Dans cette réaction, le soufre passe moitié à l'état d'acide imidosulfurique, moitié à l'état de SO^3H^2 et SO^4H^2 ; l'azote, moitié à l'état d'hypoazotite et d'oxyde azoteux, moitié à l'état de drazine et d'azote libre. Après l'achèvement de la réaction, la drazine se transforme en AzH^3 sous l'influence de l'H naissant venant de la décomposition de H^2O par l'amalgame en excès.

LE CHATELIER.

Sur l'action d'un mélange de Cl et de vapeur d'eau sur C au rouge; Alex. NAUMANN et Fg. MUDFORD (*D. ch. G.*, t. 30, 47). — L'auteur obtient un mélange déterminé de $\text{Cl} + \text{H}^2\text{O}$ en faisant passer Cl dans H^2O à des températures comprises entre 80° et 5° . Les températures de réaction ont été déterminées à la pince moélectrique.

se produit la réaction $2\text{Cl}^2 + 2\text{H}^2\text{O} + \text{C} = 4\text{HCl} + \text{CO}^2$.

Si le courant gazeux est lent, CO^2 peut réagir sur C et donner en proportion variable avec les autres conditions. GUNTZ.

Sur l'électrolyse des solutions de sulfate de cuivre; F. KRISTER et O. SEIDEL (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 14, p. 106-140; 1897). — Les auteurs ont étudié une particularité, jusqu'à présent inexpliquée, de l'électrolyse des solutions de SO^4Cu : la formation, dans certaines conditions, d'un abondant dépôt de Cu^2O à la cathode, signalée déjà par Chassy (*C. R.*, t. 119, p. 271), et Majorana (*Lincoi*, 1895, 1^{re} série, p. 371). Ils expliquent ce phénomène par la réduction de SO^4Cu à la cathode, donnant naissance à un sulfate cuivreux: ce sel, jusqu'à présent inconnu, pouvant avoir une certaine stabilité en liqueur acide en présence de SO^4Cu , et se dédoublant en liqueur neutre avec dépôt de Cu^2O . On trouvera dans le mémoire original le détail des recherches qui justifient cette manière de voir.

Nous citerons ici seulement une série d'expériences, faites à 100° sous l'abri de l'air (dans une atmosphère de H), avec des solutions de SO^4Cu à divers degrés de dilution (0,05 à 4 mol. par litre) et acidité (0 à 1 mol. de SO^4H^2 par litre), traversées par des courants de 0,09 à 1,22 ampères par 100 centimètres carrés de cathode. Sous ces conditions, il se dépose surtout Cu^2O si la solution est libre ou faiblement acide, uniquement Cu si elle est fortement acide. Dans un cas comme dans l'autre, le poids du dépôt obtenu est toujours inférieur à sa valeur théorique, calculée au moyen du voltamètre à Ag intercalé dans le même circuit; il peut même

arriver que, dans certaines conditions de concentration, d'acidité et d'intensité de courant, il ne se produise sensiblement aucun dépôt à la cathode. Ce dernier cas correspond, dans l'hypothèse émise plus haut, au maximum de stabilité du sulfate cuivreux dissous; l'existence d'un sel de cette nature dans la liqueur étant démontrée par le dépôt de Cu pur qu'elle fournit quand on la laisse refroidir, dépôt semblable à celui que l'on obtient en dissolvant à l'ébullition du Cu_2O dans une solution acide de SO_4Cu , et laissant refroidir la liqueur filtrée.

M. VÈZES.

Sur les combinaisons organiques qui empêchent la précipitation des hydrates insolubles de fer, de nickel et de cuivre; Jan ROSZKOWSKI (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 14, p. 1-20; 20.2.97). — Après une bibliographie très complète de la question, l'auteur expose ses propres recherches, qui ont porté sur 12 alcools, 11 phénols, 20 acides monobasiques, 21 acides polybasiques, 5 acides cétoniques, 5 aldéhydes ou acétones, 2 hydrates de carbone, enfin 33 combinaisons organiques diverses. Chacune de ces substances a été employée en diverses proportions par rapport à la quantité de sel métallique employée.

Les résultats obtenus ont varié avec le sel métallique : toutes choses égales d'ailleurs, la précipitation est plus facilement empêchée dans les sels ferriques que dans les sels ferreux; les sels de nickel et de cuivre occupent une place intermédiaire entre ces deux cas extrêmes.

La faculté d'empêcher la précipitation paraît augmenter avec le nombre des oxyhydriles contenus dans la substance organique employée; nulle dans les alcools simples, elle est déjà sensible dans le glycol et devient notable dans les alcools multiples supérieurs. La même influence des groupes OH se manifeste chez les acides-alcools, qui empêchent généralement la précipitation, tandis que les acides monobasiques et polybasiques ne l'empêchent point.

M. VÈZES.

Sur la variation d'énergie libre dans la formation des combinaisons insolubles du mercure; St. BUGARSZKY (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 14, p. 145-163; 16.3.97). — L'auteur a mesuré les forces électromotrices E de couples voltaïques complexes, comprenant du Hg, un sel mercurieux insoluble et le sel correspondant de K, ainsi que leur coefficient $\frac{dE}{dT}$ de variation avec la température

Ces mesures lui ont permis de calculer la variation $F = 23117nE$ de l'énergie libre, et celle $G = -23117nT \frac{dE}{dT}$ de l'énergie liée dans la réaction chimique dont ces couples sont le siège (n étant le nombre d'équivalents électrochimiques intervenant dans la réaction). Il a pu enfin, en calculant au moyen des mesures de Thomsen, Berthelot, R. Varet, la quantité de chaleur Q mise en jeu dans cette réaction, vérifier l'équation connue : $F + G = Q$.

L'accord s'est, en général, montré satisfaisant. M. VÈZES.

Transformations réciproques des sels mercurieux et mercuriques; Seihachi HADA (*J. of the coll. of sc. imp. univ., Japan*, t. 9, p. 161-194; année 1897). — Le cyanure et le sulfure mercurieux n'ont pu être obtenus. L'oxyde mercurieux conservé à l'air libre laisse, après un temps très long, un résidu de HgO en même temps qu'il se volatilise Hg . Il se produit simultanément une oxydation de Hg^2O et une dissociation en HgO et Hg .

Les composés mercuriques : nitrate, sulfate, acétate, chlorure, etc., violemment agités avec du Hg au contact de l'eau ou de l'alcool, se transforment rapidement et intégralement à T. ordinaire en composés mercurieux. Au contact d'une solution concentrée de $NaCl$, la réduction de $HgCl$ n'est pas tout à fait complète.

Les composés mercurieux autres que l'oxyde n'absorbent pas l'oxygène au-dessous de 100° , mais ils le font lentement à 150° . Leur dissociation en Hg et composé mercurique ne se produit pas, même en présence d'un grand excès d'eau, dans l'obscurité et à la température ordinaire. Elle se produit au contraire d'une façon notable sous l'action de la lumière, et plus facilement encore à 100° par une ébullition prolongée des dissolutions, parce que, dans ce dernier cas, Hg mis en liberté est au fur et à mesure entraîné à l'état de vapeur. Le chauffage en vase clos à la même température ne produit aucun effet.

LE CHATELIER.

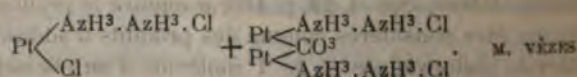
Sur une classe particulière de combinaisons du platine et les soi-disant platooxalates isomères; A. WERNER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 12, p. 46-54; 12.6.96). — On a longtemps désigné par le nom de platocyanures et représenté par la formule $PtCy^3M^3$ des sels étudiés par Knop et Schnedermann (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 37, p. 461) et par Weselsky (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 69, p. 276), et qui résultent de l'oxydation ménagée des platocyanures $PtCy^4M^3$. Hadow (*Chem. Soc.* t. 13, p. 106) a montré le premier que ces sels doivent être considérés comme des produits d'addition de 5 molécules de platocyanure et de 1 molécule d'un platisel, par exemple

un platidichlorocyanure $\text{PtCy}^4\text{Cl}^3\text{M}^3$ ou un platidibromocyanure $\text{PtCy}^4\text{Br}^3\text{M}^3$. Ces sels complexes, qui crist. facilement en aig. rouge cuivre, fournissent des solutions très peu colorées et semblent, par suite, être complètement décomposés par l'eau en platocyanure et platisel, l'un et l'autre peu colorés.

L'auteur signale l'existence, pour d'autres sels de Pt, de combinaisons d'addition du même genre. C'est ainsi qu'une solution peu colorée du sel platopyridique PtCl^3PyK , additionnée d'une petite quantité du platisel correspondant PtCl^3PyK , fournit un sel rouge cuivre analogue aux sels de Hadow. Le sel platoammoniacal de Cossa $\text{PtCl}^3(\text{AzH}^3)\text{K}$ donne de même un produit d'addition rouge foncé avec une petite quantité du platisel correspondant $\text{PtCl}^3(\text{AzH}^3)\text{K}$. Enfin les mêmes considérations rendent compte de la soi-disant isomérisie des deux platooxalates $\text{Pt}(\text{CO}^2.\text{CO}^2)^2\text{Na}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$, l'un rouge foncé, l'autre jaune clair, étudiés par Söderbaum (*Bull.*, t. 45, p. 188). Le sel jaune clair correspond seul à la formule indiquée; l'autre est un produit d'addition du premier avec une petite quantité d'un platisel encore inconnu $\text{Pt}(\text{CO}^2.\text{CO}^2)^2\text{Cl}^2\text{Na}^2$ ou $\text{Pt}(\text{CO}^2.\text{CO}^2)^2\text{Br}^2\text{Na}^2$. On passe, en effet, très aisément du sel jaune clair à son soi-disant isomère rouge cuivre par oxydation ménagée au moyen d'un peu de Cl ou de Br.

M. VÈZES.

Sur un nouveau sel double de platosemidiamine; Dagmar SCHOU (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 13, p. 36; 28.9.96). — En faisant agir un excès de $\text{CO}^3\text{H}(\text{AzH}^3)$ sur une solution de PtCl^4K^2 , on obtient une liqueur bleu indigo foncé, de laquelle se sépare lentement un ppté bleu noir. Un courant de CO^2 et surtout l'addition d'un excès d'alcool accélèrent notablement le dépôt de ce ppté, qui se présente au microscope comme formé de très petits crist. agglomérés en masses sphériques. Ce sel, très peu soluble dans l'eau, est insoluble dans l'alcool et l'éther. HCl ne l'attaque que très lentement à froid; à l'ébullition, il donne, avec dégagement de CO^2 , une solution de chlorure de platosemidiamine. AzH^3 à l'ébullition donne, avec un léger résidu insoluble, une solution qu'un excès de HCl transforme en chlorure de platodiamine. AzO^3Ag donne, après digestion à chaud, une solution jaune d'azotate de platosemidiamine. Ces réactions, confirmant les résultats de l'analyse, montrent que ce sel est une combinaison double de chlorure et de carbonate de platosemidiamine



Sur la constitution des combinaisons inorganiques (VI). Sur les sels 1.6-dichlorotétrammincobaltiques (dichloropraséocobaltiques) : A. WERNER et A. KLEIN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 14, p. 28-41; 20.2.97). — Le bisulfate de cette série, de formule $[\text{Co}(\text{AzH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{SO}^4\text{H}$ a été obtenu, conformément aux indications de Jörgensen, à partir du chlorure carbonatotétrammincobaltique $[\text{Co}(\text{AzH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$, que l'on traite, au sein d'un mélange réfrigérant, par HCl , puis par SO^4H^2 concentré. La bouillie obtenue, abandonnée quelques jours à elle-même, se transforme lentement en crist. verts, très solubles dans l'eau, auxquels l'analyse assigne la formule écrite plus haut. C'est un sel acide; traité par AzO^3Ag ou $(\text{AzO}^3)^3\text{Bi}$, il donne des pptés vert clair de sels doubles neutres :

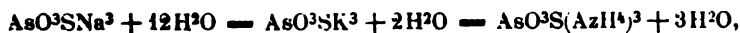


Sa solution concentrée est assez stable; néanmoins, au bout d'un certain temps, elle passe au rouge, et laisse déposer des écailles crist. violettes très brillantes de sulfate chloroaquotétrammincobaltique $[\text{Co}(\text{AzH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{SO}^4$. Ce dernier sel donne avec HCl concentré le chlorure correspondant $[\text{Co}(\text{AzH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}^2$.

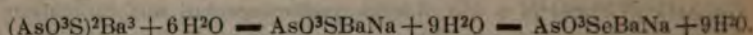
Le bisulfate obtenu plus haut, étant le plus soluble des sels de sa série, permet de les obtenir facilement par double décomposition. Avec HCl concentré, il donne le chlorure $[\text{Co}(\text{AzH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, déjà étudié par Rose sous le nom de chlorure praséocobaltique, et qui, en se dissolvant dans l'eau, est rapidement transformé par hydratation en chlorure chloroaquotétrammincobaltique $[\text{Co}(\text{AzH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}^2$, puis enfin en chlorure diaquotétrammincobaltique $[\text{Co}(\text{AzH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}^3$. Des doubles décompositions analogues permettent d'obtenir de même le bromure, l'iodure, le fluorure, l'azotate, l'azotite, le sulfocyanate, le chloroplatinate, le chloroplatinite, le chloraurate, le bichromate, le chromicyanure, le ferricyanure et le chloromercurate de la série 1.6-dichlorotétrammincobaltique.

M. VÈZES.

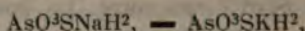
Sur les sulfoxyarsénates ; R. F. WEINLAND et O. RUMPF (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 14, p. 12-65; 20.2.97). — Les recherches exposées dans ce mémoire ont déjà fait l'objet d'une brève communication préliminaire (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1008) qui a été analysée ici même (*Bull.*, 3^e série, t. 16, p. 1346). Les sels décrits en détail dans le mémoire complet sont les suivants : *monosulfoxyarsénates trimétalliques*



et monosélénoxyarséniate trisodique $\text{AsO}^3\text{SeNa}^3 + 12\text{H}^2\text{O}$, dont les modes de production ont été indiqués (*loc. cit.*). Par double décomposition entre les sels précédents et BaCl^2 , on obtient les sels barytiques et barytosodiques



Monosulfoxyarséniates monométalliques



préparés par l'action de l'acide salicylique sur les sels trimétalliques et donnant, par l'action de 1 molécule d'alcali, des sels bimétalliques, par exemple : $\text{AsO}^3\text{SK}^2\text{H} + 2,5\text{H}^2\text{O}$.

Tous ceux de ces sels dont l'étude cristallographique a pu être faite se sont montrés isomorphes des arséniates correspondants.

M. VÈZES.

Analyse de l'eau d'une nouvelle source; A. LIPP (*D. ch. G.*, t. 30, p. 309). — Cette eau, à température constante de 7°, est riche en I. Le résidu sec à 180° est de 2^{gr},786 par litre; l'eau contient par litre 0^{gr},01487 I, 0^{gr},01178 Br et 1^{gr},4566 Cl. GUNTZ.

L'analyse élémentaire par méthode gazométrique avec l'aide de la bombe Berthelot; N. ZUNTZ et I. PRENTZEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 380). — La modification apportée à la méthode de Berthelot consiste à peser O employé à 1/1000 de son poids, à mesurer, puis analyser une fraction du gaz sortant. On en déduit : le poids de C par CO^2 trouvé et par différence le poids de O employé dans la combustion. GUNTZ.

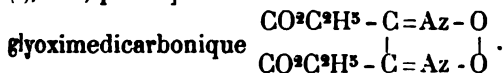
Dosage du fer dans l'urine; A. JOLLES (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 149; mars 1897). — Le procédé indiqué par l'auteur est basé sur la précipitation du fer en dissolution chlorhydrique, à l'aide d'une dissolution de nitroso-β naphthol dans l'acide acétique; il se forme un ferrinitrosonaphthol $(\text{C}^{10}\text{H}^6\text{OAzO})^3\text{Fe}$. Pour effectuer ce dosage, les cendres de 500 cc. d'urine sont lixiviées par de l'eau et le résidu est dissous dans HCl moyennement concentré; après filtration, on y ajoute, jusqu'à cessation de ppté, 5 à 10 cc. d'une dissolution de 1^{gr},2 de nitroso-β naphthol crist. dans 100 cc. d'acide acétique étendu (acide acétique 250 cc., eau distillée 150 cc.); on laisse déposer, puis l'on jette le ppté sur un filtre préalablement humecté avec de l'acide acétique étendu, et on le lave avec ce même acide jusqu'à ce que le liquide filtré passe légèrement

coloré en jaune; le ppté est ensuite desséché et pesé : son poids donne celui du fer contenu dans le volume d'urine sur lequel on a opéré, sachant que 572 parties de précipité contiennent 56 parties de fer. Cette méthode, d'après l'auteur, donne de très bons résultats : il a reconnu ainsi que la proportion moyenne de fer éliminé par l'urine est de 0^{sr},008 dans les vingt-quatre heures.

E. BURCKER.

CHIMIE ORGANIQUE

Sur la constitution du produit obtenu dans la réaction de l'acide nitrique fumant sur l'éther acétylacétique; W. BECKH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 152). — Ce composé, auquel Pröpper attribuait la formule de l'éther oximidoacétique $\text{CH}=\text{AzOH}-\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, a pour véritable composition celle que représente la formule $\text{C}^2\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^8$, comme l'a montré Cramer [*D. ch. G.*, t. 25, p. 813, *Bull.* (3), t. 8, p. 980]. Cet auteur l'a considéré comme un éther peroxy-



Cette formule rend bien compte de certaines propriétés de ce composé, mais il en est d'autres qui sont plus difficiles à expliquer, telles que l'impossibilité de distiller ce corps même dans le vide, et surtout sa résistance à l'hydrogénation. Aussi, l'auteur a-t-il entrepris de préparer synthétiquement le corps répondant à cette dernière formule pour le comparer avec le composé primitif.

L'éther $\beta\beta$ dioximidosuccinique, obtenu en traitant par l'iodure d'éthyle, le sel d'argent de l'acide correspondant, est une poudre blanche crist., soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans le chloroforme, le benzène et la ligroïne; il fond à 162°. Traité à froid par un courant d'acide nitreux, il reproduit le composé de Pröpper, ce qui établit sa constitution d'une façon certaine. Il est à noter d'ailleurs que ce corps peut distiller dans le vide ($\text{H} = 10^{\text{mm}}$) à 159° sans se décomposer.

O. SAINT-PIERRE.

Sur quelques amides substituées de l'acide oxalique; Wilhelm KERP et Karl UNGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 579; 22.3.97). — Le glyocolle (2 mol.) réagit sur l'éther oxalique (1 mol.) en présence d'un alcali pour donner l'acide oxamido-diacétique

$\text{CO}^2\text{H}.\text{CH}^3.\text{AzH}.\text{CO}.\text{CO}.\text{AzH}.\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$ qu'on préc. par SO^4H^2 dil.; aig. blanches sol. H^2O , insol. dans les diss. organiques. F. vers 250° avec décomp. Le sel d'Ag $\text{C}^6\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}^6\text{Ag}$ est un ppté gélatineux stable. L'éther diméthylque crist. en paillettes blanches F. à 140° . L'éther mono-éthylque s'obtient en chauffant une sol. alcaline de glycocolle avec l'éther oxaméthane-acétylacétique, fines aig. blanches F. à $164-165^\circ$, insol. dans H^2O . L'amide oxamido-acétique $\text{AzH}^2.\text{CO}.\text{CO}.\text{AzH}.\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$ se prép. en mél. du glycollate de K avec de l'oxaméthane en sol. aq. Le sel de K se dépose en prismes renferm. 2 mol. H^2O . Le sel d'Ag est un ppté gél. blanc, stable à la lumière. En déc. la sol. du sel de K par SO^4H^2 dil., on obtient l'ac. en fines aig. blanches fus. à 228° avec décomp., sol. dans H^2O bouill. Déc. à froid par $\text{Ba}(\text{OH})^2$ avec dép. de AzH^2 et form. d'ac. oxamidoacétique $\text{CO}^2\text{H}.\text{CO}.\text{AzH}.\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$, dont le sel d'Ag est gélatineux. L'éther diéthylque corresp. résulte de l'action du chlorure de l'ac. éthyloxalique à chaud sur le chlorhydrate de l'éther éthylique du glycocolle, en présence de benzène. Liq. incol. de D. 1,183 à 20° . Eb. = 197° sous 12^{mm}. L' α -alanine ne réagit pas sur le dérivé sodé du glycocolle. Le chlorure d'éthyl-oxalyle s'unit cependant à l'ac. α -amidopropionique en solution benzénique pour donner de l'oxaméthane-propionate d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5.\text{CO}^2.\text{CO}.\text{AzH}.\text{CH}(\text{CH}^3).\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$. Liq. limpide, Eb. = $169-172^\circ$ sous 14^{mm}.

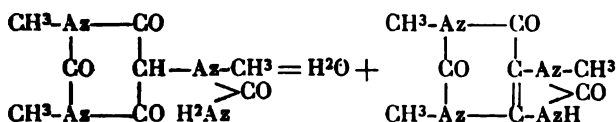
P. FREUNDLER.

Réduction de l'ac. désylénacétique et constitution de l'ac. pyroamarique de Zinin; F.-R. JAPP et Druce LANDER (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 154; 1.97). — L'ac. désylénacétique, traité par la poudre de Zn en sol. acétique ou par l'amalgame de Na, donne l'ac. désylacétique. Un excès d'amalgame le convertit en ac. $\beta\gamma$ -diphényl- γ -hydroxybutyrique, rapidement transformable en lactone. IH fumant donne un mélange d'ac. désylacétique et de diphénylcrotolactone. La réduction complète par IH et P amorphe conduit à l'ac. $\beta\gamma$ -diphénylbutyrique, identique à l'ac. pyroamarique. Cet acide, obtenu tout d'abord par Zinin, en fondant l'ac. amarique avec KOH, était considéré par lui comme un ac. éthylbenzylbenzoïque. L'ac. désylénacétique, par ébull. avec KOH aqueuse, se transforme en désoxybenzoïne.

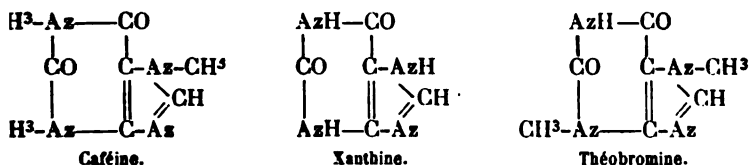
H. COPAUX.

Sur la constitution de la caféine, de la xanthine, de l'hypoxanthine et des autres bases du même groupe; Emil FISCHER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 549; 22.3.97). — L'hydroxycaféine dérive

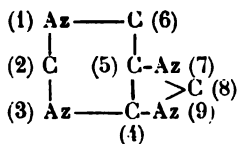
l'ac. pseudo-urique par enlèvement de 1 mol. H^2O :



C'est donc un ac. *triméthylurique* ; traitée par CH^3I en sol. alcaline dil., elle se transforme en ac. *tétraméthylurique*. Les relations existant entre cette hydroxycaféine et la caféine, la xanthine, etc., ont conduit l'auteur à adopter pour celles-ci les const. suivantes :



L'auteur modifie également les const. des comp. suivants : guanine, théophylline, hypoxanthine, adénine, et il propose d'adopter une nouvelle nomenclature de ces comp. dans laquelle le noyau suivant porterait le nom de *purine* :



La caféine serait une *triméthyl-1.3.7-dioxypurine*, l'acide urique une *trioxypurine-2.6.8*, et la guanine une *amino-2-oxy-purine-6*.

P. FREUNDLER.

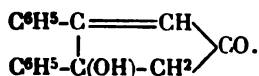
Sur une nouvelle synthèse de l'acide urique, de l'hydroxycaféine et de l'aminodioxypurine ; E. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 559 ; 22.3.97). — Les dér. de l'ac. pseudo-urique se transf. en dér. de l'ac. urique lorsqu'on les chauffe avec des ac. minér. dilués (HCl à 20 0/0). Dans le cas de l'ac. urique lui-même, le rend. est de 80 0/0 ; on a transf. également l'ac. diméthylpseudo-urique en ac. γ -diméthylurique. L'ac. *méthyl- γ -pseudo-urique* s'obtient en chauffant à 70° un mél. d'alloxane en sol. aq. (3 p.) et le sulfite neutre de méthylamine (5 part.). Le méthylthionurate de méthylamine ainsi formé est traité par HCl gazeux, qui le transf. en *méthyluramide*, qu'on préc. par H^2O (rend. 70 0/0). Ce méthyluramide est traité direct. par une sol. aq. de KCAzO au B. M. et

donne ainsi un mél. des ac. *pseudo-urique* et *méthylpseudo-urique* qu'on sép. par crist. des sels de K. Le 2^e est plus sol. dans H²O. L'ac. méthylpseudo-urique crist. avec 1 mol. H²O en paillettes sol. dans H²O bouil. ; le sel ac. de K est t. sol. dans H²O. La transf. en ac. méthylurique s'effectue avec HCl à 12 0/0 bouillant. Rendement 70 0/0. On peut employer un ac. plus dilué, mais la transf. est plus lente. En chauff. le sel de Pb de l'ac. méthylurique avec CH³I et de l'éther à 75°, on obtient de l'ac. *diméthylurique* 3.3 (rend. 75 0/0). En traitant le diméthylalloxane par le sulfite de méthylamine (v. plus haut), on obtient une *comb. de triméthyluramile* 3.7 et de *bisulfite de méthylamine* C⁶Az².O⁴H⁶+AzH²CH³.HSO³ crist. en aig. blanches qui se transf. spontan. en sol. aq. en triméthylthionurate de méthylamine, que HCl conc. dédouble en CH³AzH² et en *triméthyluramile*. Ce dernier se déc. vers 200°, crist. en aig. sol. dans H²O, l'alc. bouil. et les alcalis. En présence d'une sol. aq. de KCaO, il se transf. en ac. *triméthylpseudo-urique*, qui crist. avec 1 mol. H²O, F. avec déc. vers 180-190°. Sol. dans H²O bouil., dans HCl fum., peu sol. dans l'alcool. Se transf. en hydroxycaféine par HCl à 1 0/0 à chaud (rendement 88 0/0). — En traitant une sol. alcaline dil. d'hydroxycaféine par CH³I, on obtient de l'ac. *tétraméthylurique* F. à 223°. — En chauffant l'ac. imidopseudo-urique de M. Traube avec HCl ($d=1,19$), en vase clos à 120°, on obtient du chlorhydrate d'aminodioxypurine (rendement 50 0/0). Poudre crist. déc. > 380°, peu sol. dans H²O, sol. dans les ac. minér. à chaud et dans les alcalis en formant des sels. Le sulfate crist. en tables quadr. Les sels alcalins sont sol. dans H²O; celui de Na crist. en aig., celui de Ba est peu sol. dans H²O bouil. KClO³ et HCl transf. cecomp. en guanidine. — L'*amido-2-dioxypurine* 6.8 a été prép. égalem. en chauffant la bromoguanine à 130° avec 20 p. de HCl ($d=1,19$) pendant 1 h., puis à 100° pendant 96 h.

P. FREUNDLER.

Synthèses d'anneaux pentacarbonés. — I. Anhydracétonebenzyle et ses homologues; F.-R. JAPP et Druce LANDER (*Chem. Soc.*, t. 74, p. 123; 1.97). — Depuis plusieurs années, l'un des auteurs, M. Japp, a réalisé, en collaborations diverses, la synthèse de certains composés annulaires à 5 chaînons, tels que les oxazols, imidazols, furfuranes, etc. La condensation du benzyle avec les cétones ou les ac. cétoniques lui a permis d'obtenir des anneaux pentacarbonés, sans interposition d'Az ou d'O, dans la chaîne. Le benzyle et l'acétone, sous l'influence d'une faible quantité de KOH, s'unissent en acétonebenzyle, tandis qu'un excès d'alcali conduit à

l'anhydracétonebenzyle. C'est la constitution de ce dernier corps qui fait l'objet du présent mémoire. On l'exprime par :



La seule raison qui s'oppose à l'admission de cette formule est la non-formation de dérivé acétylé et de dibromure additif. Le premier fait doit être attribué à l'action déshydratante de l'ac. acétique; le second est contrebalancé par la formation d'ac. désy-

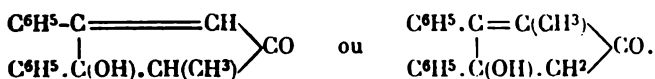
lénacétique $\text{C}^6\text{H}_5\text{.C}=\text{CH.CO}^2\text{H}$
 $\text{C}^6\text{H}_5\text{.C(OH).CO}$, à l'aide de BrONa . CrO_3 , en sol.

acétique, transforme l'anhydracétonebenzyle en un ac. bibasique contenant le même nombre d'at. de C que lui. Ce fait indique l'ouverture d'une chaîne primitivement fermée. La réduction partielle de l'anhydracétonebenzyle fournit le diphenylcyclopent-

tenone $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5\text{.C.CH}_2 \\ || \qquad \qquad \diagup \\ \text{C}^6\text{H}_5\text{.C.CH}_2 \end{array} \text{CO}$, tandis que la réd. complète conduit au

diphénylcyclopentane $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}_5\text{.CH.CH}_2 \\ || \qquad \qquad \diagup \\ \text{C}^6\text{H}_5\text{.CH.CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$. Les divers composés

obtenus par condensation du benzyle avec les homologues de l'acétone sont des homologues de l'anhydracétonebenzyle. Tel est le diméthylanhydracétonebenzyle obtenu avec la diéthylcétone. Dans le cas des cétones dissymétriques, deux schémas sont possibles. Ainsi, la méthylanhydracétonebenzyle peut correspondre à



La réaction de Baeyer conclut en faveur de la première formule.

II. COPAUX.

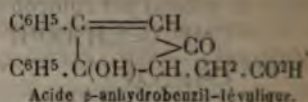
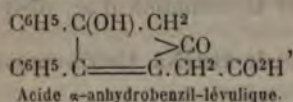
Synthèses d'anneaux pentacarbonés. — II. Condensation du benzyle avec l'acide acétonedicarboxylique; F.-R. JAPP et Druce LANDER (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 139; 1.97). — Les deux corps indiqués, chauffés en présence de KOH, se condensent en ac. anhydracétonebenzylcarboxylique qui n'est pas l'analogue de l'ac. isophénanthroxylèneacétoacétique, comme on l'avait supposé.

Le premier est rapidement oxydé par MnO^4K , le second ne l'est pas. La réduction du premier le transforme en diphenylcyclopenténone, identique à celui de la commun. précédente. L'oxydation par l'hypobromite donne un mélange d'ac. diphenylmaléique et

diphénylfumarique, avec changement dans la position des doubles liaisons. CrO_3 en fait un acide $\text{C}^{18}\text{H}^{22}\text{O}_4$, avec départ de H^2 .

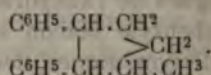
H. COPAUX.

Synthèses d'anneaux pentacarbonés. — III. Condensation du benzyle avec l'ac. lévulique; F.-R. JAPP et Druce LANDER (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 144; 1.97). — Les deux groupes CO du benzyle participent à la condensation et l'on obtient deux ac. isomériques :



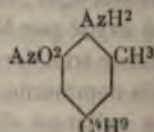
L'ac. α est stable à l'état libre; l'ac. β se transforme en lactone. Le sel de Na de l'ac. α est lentement oxydé par MnO_4K ; celui de l'ac. β , immédiatement.

Avec l'hydroxylamine, l'ac. α réagit d'une façon anormale; l'excès d'hydroxylamine entraîne une addition d'H, en même temps qu'il se forme une oxime. IH les convertit tous deux en ac. diphénylcyclopentenonethyloïque qui, par oxydation, se transforme en un mélange d'ac. diphénylmaléique et diphénylfumarique. La réduction de l'ac. α par IH et P amorphe donne le méthyldiphénylcyclopentane :



H. COPAUX.

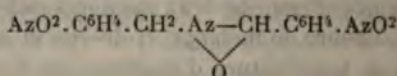
Dérivés du butyltoluène; A. BAUR-THURGAU. (*D. ch. G.*, t. 30, p. 303; 22.2.97). — L'auteur a préparé le *nitrobutyltoluène symétrique* qui n'était pas encore connu; il a, dans ce but, nitré l'acétylbutyl-*o*-toluidine, F. 164°, en faisant réagir à froid HAzO^3 à 100 0/0 sur la base acétylée en solution dans l'acide acétique. Il a obtenu dans cette réaction un *dérivé dinitré*, F. 199° et un *dérivé mononitré*, F. 147°; les bases correspondantes, résultant de la saponification de ces dérivés, au moyen de H^2SO_4 , fondent à 131° et à 81°. La base mononitrée fournit par réduction une base diamidée qui, chauffée en sol. alc. avec la phénanthrène-quinone, se transforme immédiatement en un dérivé phénazinique, F. 153°; la constitution de la *nitrobutyltoluidine* en question est donc :



Le *mononitrobutyltoluène* correspondant est une huile à odeur aromatique agréable, Éb. 120° sous 15^{mm}, se concrétant bientôt par le refroidissement, F. 32°. Ce nitrobutyltoluène symétrique ne fournit, par nitration aucun composé doué de l'odeur du musc artificiel, mais un mélange de divers acides nitrocarboxyliques. Si l'on cherche à éliminer dans la base mononitrée le groupe amido, on obtient une petite quantité de mononitrobutyltoluène et en outre de la *trinitrobutyltoluidine* F. 168°, ainsi que du *dinitrobutyltoluène*. La base trinitrée ne se laisse plus diazoter mais elle forme avec les alcalis des sels rouge jaune. Chauffée en sol. alc. avec KOH et C²H⁵Br, elle fournit un *dérivé monoéthylique*, F. 113°. Elle donne enfin, par nitration énergique, un composé crist. en aig. jaune pâle, F. 224° dont les sels alcalins sont difficilement solubles dans l'eau froide et colorés en jaune intense; ce composé, très explosible, correspond à la formule C⁶(AzO²)³AzHAZO. F. REVERDIN.

Action du chloriodure de phényle sur le mercure diphényle : préparation du chloriodure de diphényle et autres composés (note préliminaire); G. WILLGERODT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 56; 25.1.97). — Lorsqu'on fait réagir le chloriodure de phényle sur le mercure-diphényle on peut produire toute une série de composés parmi lesquels l'auteur a constaté, lorsqu'on opère en présence d'eau, la présence du chlorure de diphényliodinium et du chlorure de mercure-phényle. Il fait réagir le mercure diphényle sur le chloriodure de phényle, dans le rapport de 1.3 à 1, en poudre et en présence d'eau, de deux manières différentes : 1° En agitant un quart d'heure le mélange ci-dessus et en le chauffant peu à peu jusqu'à la température d'ébullition de l'eau. On obtient dans ce cas en filtrant la solution bouillante un résidu composé de fines aiguilles, F. 205°; ce produit n'est cependant pas homogène car F. tombe, par crist., à 200°; il représente très probablement d'après l'ensemble de ses propriétés un *chlorure double* (C⁶H⁵)².1.Cl.C⁶H⁵HgC⁶H⁵ dont l'auteur se réserve l'étude. On retire des eaux de filtration une substance qui fond après plusieurs cristallisations à 225° et qui est en grande partie composée de *chlorure de diphényle-iodinium*. Il se forme en outre du *chlorure de mercure phényle* H⁵C⁶.Hg.Cl F. 250-251°; 2° En agitant pendant 4 heures à l'ordinaire le mélange ci-dessus avec de l'eau on obtient comme résidu solide outre le composé indiqué dans la première expérience du *iodobenzène* et comme produit principal le *chlorure de mercure phényle*, tandis que les eaux de filtration renferment principalement le *chlorure de diphényliodinium*. F. REVERDIN.

Action du chlorure d'o-nitrobenzyle sur l'hydroxylamine; C. PAAL et H. POLLER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 58; 25.1.97). — Les auteurs ont étudié l'action du chlorure d'o-nitrobenzyle sur l'hydroxylamine pensant que les produits de cette réaction ou leurs produits de réduction renfermant un groupe amido en position ortho, constitueraient des matières premières bien appropriées aux recherches de synthèse de chaînes fermées. En faisant réagir une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de la quantité nécessaire de Na^2CO^3 sur 1 mol. de chlorure d'o-nitrobenzyle en sol. dans l'alc. absolu, ils ont obtenu après avoir chauffé pendant 4 heures à l'ébullition une base, F. 124° , qui crist. dans l'alc. en feuillets jaunes et qui est constituée par la *bis-o-nitrobenzylhydroxylamine* ($\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2$) $_2$: Az.OH . Cette base se forme encore comme produit principal lors même qu'on emploie un grand excès d'hydroxylamine, il se forme aussi très probablement dans ce cas la mononitrobenzylhydroxylamine. En réduisant la bis-o-nitrobenzylhydroxylamine en sol. alc. au moyen de Zn en poudre et de HCl à une T. $< 40^\circ$, on obtient la *bis-o-amidobenzylhydroxylamine* ($\text{AzH}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2$) $_2$: Az.OH laquelle crist. dans l'alc. en aig., faiblement colorées, F. 142° . Elle se dissout dans les acides minéraux étendus avec lesquels elle forme des sels stables. HAzO^2 réagit comme oxydant sur la bis-o-nitrobenzylhydroxylamine et il se forme lorsqu'on dissout la base dans l'alcool, qu'on y ajoute HCl puis une solution concentrée de NaAzO^2 en excès, l'*o-nitrobenzyl-o-nitroisobenzaldoxime*



Cette combinaison crist. dans l'alc. en aig. jaunes et brillantes, F. 150° .

F. REVERDIN.

Sur les bases p.-nitrobenzylées; C. PAAL et H. SPRENGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 61; 25.1.97). — Les auteurs ont étudié la préparation et les propriétés d'une série de bases p.-nitrobenzylées de la série grasse ainsi que de la p.-amidobenzylaniline. Le chlorure de p.-nitrobenzyle réagit sur les amines primaires de la série grasse, en sol. alc. concentrée, en donnant naissance non seulement à des bases secondaires, mais aussi toujours à des bases tertiaires; plus le poids moléculaire de l'amine employée est faible, plus il y a tendance à la formation de bases tertiaires, c'est ainsi que la méthylamine fournit comme produit principal une base tertiaire.

Les bases *p*-nitrobenzylées secondaires de la série grasse se présentent à l'état libre sous la forme d'huiles jaunâtres épaisses, et fournissent des sels stables et bien cristallisés. Les amines tertiaires correspondantes crist. bien et sont douées de propriétés basiques faibles; elles se dissolvent dans les acides minéraux concentrés, mais l'eau décompose complètement leurs sels; la séparation des bases secondaires des bases tertiaires ne présente aucune difficulté, vu la différence de leur basicité. En réduisant la *p*-nitrobenzylaniline au moyen du fer et de l'acide acétique, les auteurs ont obtenu la *p*-amidobenzylaniline qui, à l'état brut, se présente sous la forme d'une huile laissant déposer au bout de quelques temps des cristaux, F. 49-50°, correspondant à la formule $C_{12}H_{14}Az^2$. Son *chlorhydrate*, qu'on obtient en ajoutant à sa sol. alc. une sol. alc. d'HCl, est peu sol. dans l'alc. bouillant, facilement sol. dans l'eau. La base elle-même ne peut être distillée sans décomposition; elle est sol. dans l'éther, l'alcool, le benzène, ainsi que dans les acides minéraux étendus; elle n'avait pas été obtenue jusqu'ici à l'état cristallisé.

F. REVERDIN.

Sur la β -o.-nitrobenzylhydroxylamine; Carl KJELLIN et K. G. KUYLENSTJERNA (*D. ch. G.*, t. 30, p. 517; 22.3.97). — La

β -o.-nitrobenzylisobenzaldoxime $C^6H^5.CH \begin{smallmatrix} \diagup Az.CH^3.C^6H^4.AzO^2 \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ se

prép. en traitant le dérivé sodé de la syn-benzaldoxime par $C^6H^5.CH^2Cl$. Aig. F. à 104-105°, sol. C^6H^6 et C^2H^6O , peu sol. ligroïne. — HCl à 20 0/0 bouillant, dédouble la comb. précéd. en $C^6H^5.CHO$ et en β -o.-nitrobenzylhydroxylamine $AzO^2.C^6H^4.CH^2.AzH.OH$; celle-ci s'obtient aussi en traitant par HCl l'o.-nitrobenzyl-o.-nitroisobenzaldoxime. — Le chlorh. de β -o.-nitrobenzylhydroxylamine crist. dans HCl bouil. en aig. F. à 185-190° avec déc., peu sol. HCl froid, t. sol. eau et alcool. Propr. réductrices (liq. de Fehling). — La β -o.-nitrobenzylhydroxylamine libre crist. dans C^6H^6 en aig. soyeuses F. à 70°, déc. à 140°, peu sol. H^2O , déc. par alc. bouil. — Elle s'unit à l'isocyanate de phényle en sol. benz. pour donner le *phényl-o.-nitrobenzyl-oxy-uréthane*

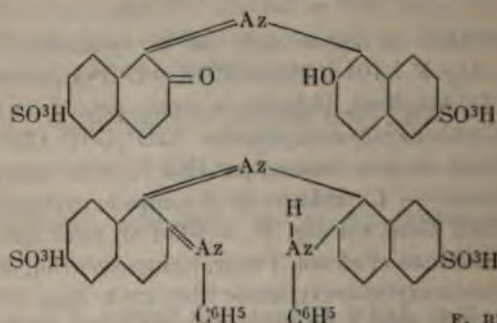
$$AzO^2.C^6H^4.CH^2.Az(OH).CO.AzH.C^6H^5,$$

poudre crist. blanche, sol. dans C^6H^6 bouil., F. à 141°.

P. FREUNDLER.

Action de l'acide hypoazotique sur l'acide β -naphtol sulfonique 2.6; R. NIETZKI et Th. KNAPP (*D. ch. G.*, t. 30, p. 187; 3.2.97). — On a souvent remarqué que lorsque on fait réagir $HAZO^2$

sur l'acide β -naptolsulfonique 2.6 en vue de la préparation du dérivé nitrosé correspondant, il se forme un produit secondaire particulier qui se présente sous la forme de petits crist. rouges à reflet doré; les auteurs se sont attachés à examiner cette substance. Après avoir trouvé une méthode convenable pour sa préparation en certaine quantité ils ont constaté que l'analyse lui assigne la formule $C^{20}H^{13}AzS^2O^8$, ce qui montre qu'il y a eu combinaison de 2 molécules d'acide naptolsulfonique avec 1 Az. $SuCl^2 + HCl$ la transforment en un dérivé leuco crist. qui ne paraît pas régénérer par oxydation la matière colorante primitive. L'aniline et ses homologues, l'hydroxylamine et beaucoup d'autres bases réagissent avec cette substance en donnant lieu à la formation de produits de condensation dont l'étude promet quelques éclaircissements sur sa constitution. Le produit de la réaction de l'aniline correspond à la formule $C^{32}H^{23}Az^3S^2O^6 + H^2O$ et se serait formé par la substitution de 2 résidus de l'aniline avec 2 O, n'appartenant pas aux groupes sulfo, que renferme le composé primitif. On peut admettre que la formation de la substance rouge étudiée est analogue à celle des couleurs de résorcine de Weselski, couleurs qui, d'après d'autres auteurs, appartiennent à la classe des oxazones. Ce composé et son dérivé obtenu par l'action de l'aniline correspondraient aux formules de constitution suivantes :



F. REVERDIN.

Sur l'oxydation du méthylisoengénol; M. KOLOKOLOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 23, fasc. 1, 1897). — Le méthylisoengénol était préparé par isomérisation du méthyleugénol, fusible à 262-264°; il fut oxydé lentement à froid au moyen du permanganate en proportion calculée. Dans les produits volatils de l'oxydation, on trouve l'aldéhyde acétique; les produits non volatils contiennent de la méthylvanilline et deux glycols isomères $C^6H^3(OCH^3)^2$, $C^3H^5(OH)^2$, que l'auteur désigne par les lettres α et β .

Le glycol β , fusible à $88-88^{\circ},25$, est en plus grande quantité que le glycol α ; il est soluble dans l'eau, l'alcool, moins dans le benzène, peu soluble dans l'éther, l'éther de pétrole ; il distille dans le vide sans décomposition ; ses cristaux appartiennent au système rhombique et présentent la combinaison d'une pyramide et des deux inacoïdes ($\infty \bar{P} \infty$ et $\infty \bar{P} \infty$), les faces $\infty \bar{P} \infty$ étant très développées. L'éther acétique de ce glycol $C^6H^3(OCH^3)_2C^3H^3(C^2H^3O^2)_2$ est un liquide épais, soluble dans l'alcool et l'éther ; $d_0^{17} = 1,159$; bull. $208-209^{\circ}$ sous 14 millimètres. Le glycol α crist. en lames appartenant sans doute au système rhombique ; F. à 123° , il est moins sol. dans l'alcool, l'éther et l'eau que le glycol β . Son éther acétique est identique à celui du précédent. Cet éther, saponifié par $3aO^2H^2$, donne toujours le glycol α . Le glycol β , dans ces conditions, s'isomérise en glycol α ; cette isomérisation n'a pas lieu par la chaleur seule. L'oxydation de ces deux glycols, à T. ordinaire, par une solution aqueuse de permanganate à 5 0/0, a donné les acides acétique et vératric et les aldéhydes correspondants.

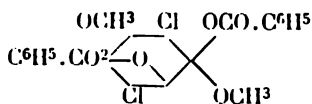
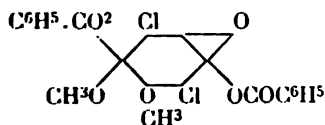
Les deux glycols paraissent être stéréoisomères et posséder la formule $C^6H^3(OCH^3)_2(OCH^3)_2(CH.OH.CH.OH.CH^3)$.

En variant les conditions d'oxydation, les glycols, comme le méthylisocugénol, s'oxydent dans deux directions différentes : dans l'une, il se forme l'aldéhyde acétique et la méthylvanilline, ainsi que les acides correspondants ; dans l'autre, les acides véra-roylecarbonique et formique. Il faut donc admettre qu'au début de l'oxydation, il se forme toujours des glycols, et que les autres produits proviennent de l'oxydation des premiers. A. CORVISY.

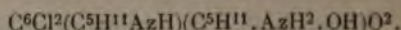
Sur l'oxydation des composés aromatiques ayant comme chaînes latérales l'allényle et le propényle ; E. WAGNER (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 16, fasc. 1, 1897). — Résumé historique servant d'introduction à des mémoires qui suivront.

A. CORVISY.

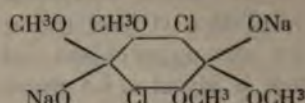
Sur l'oxyde du dibenzoate du dichlorodiméthoxybenzène ; L. LORING JACKSON (*D. ch. G.*, t. 30, p. 527 ; 22.3.97). — Ce comp. résulte de l'action de SO^2H^2 sur le *dibenzoyldiméthylacétal* et la *dichlorodiméthoxyquinone* (Jackson et Grindley, *Am. chem. Journ.*, t. 17, p. 644). Les auteurs lui attribuent l'une des const. suivantes :



En traitant ce comp. par l'amyamine, on obt. un sel d'amyamine crist. en aig. rouges, F. à 181°, de formule :



Le sel d'Ag, $\text{C}^6\text{Cl}_2(\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzH})(\text{AgO})\text{O}^2$, et le sel de Ba $[\text{C}^6\text{Cl}_2(\text{C}^5\text{H}^{11}\text{.AzH})\text{O}^2.\text{O}]^2\text{Ba}$ ont été prép. en déc. le précédent par AgOH et Ba(OH)². Le *phénol corresp.* $\text{C}^6\text{Cl}_2(\text{C}^5\text{H}^{11}\text{AzH})(\text{OH})\text{O}^2$ crist. en paillettes noires F. à 186-187°; on l'appelle *dichloro-amyramid-oxyquinone*. NaOCH³ transf. l'oxyde primitif en sel de Na du *dichlorodiméthoxyquinonediméthylhémicétal*



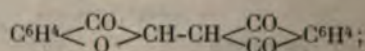
Ces deux réact. s'expliquent facil. par l'une des const. indiqu. plus haut.

P. FREUNDLER.

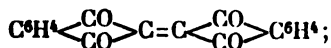
Sur un analogue de l'indigo dans la série de l'indène, le diphtalyléthène; V. KAUFMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 382; 8.3.97). — Des considérations théoriques sur la cause de la couleur des composés organiques ont engagé l'auteur à examiner les propriétés d'une substance analogue à l'indigo dans lequel les groupes imides seraient remplacés par les groupes carbonyles. Il est parti pour préparer ce composé du *dicéthohydrindène* (Indandione) $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH}^2$. Après plusieurs essais infructueux l'auteur

a remarqué que lorsqu'on dissolvait, dans le but d'en préparer le sel de potassium, le composé ci-dessus dans la quantité calculée de lessive de potasse, il restait toujours sur le filtre, après lavage, une petite quantité d'une substance verte à peine soluble dans l'eau qui se forme en plus grande quantité lorsqu'on fait passer de l'air ou O dans la solution; l'emploi de H²O² ou du persulfate de potassium conduisit enfin à l'obtention d'un analogue de l'indigo, mais l'auteur constatait aussi qu'il se forme, suivant les conditions de la réaction, quatre composés différents bien caractérisés dont deux ont pu être obtenus jusqu'ici en quantité suffisante pour pouvoir être identifiés; ce sont :

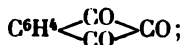
1° Un composé vert devenant jaune par les acides et constitué par le sel de potassium de *diphtalyléthane*



2° Un corps rouge représentant un analogue de l'indigo, le *diphyléthène* ou *indénigo*



3° Une substance brune qui est très probablement le *tricétohyindène* ou *indantrione*



4° Un acide qui constitue le produit final de l'oxydation et qui rait être identique à l'acide *phénéthylonique-2-méthylque-1*



La diphtalyléthène correspond, sous beaucoup de rapports, à l'indigo, par ses propriétés, telles que la solubilité dans l'aniline, l'acide sulfurique, la stabilité et la sublimation, mais il n'est pas pourvu de celles qui permettent son emploi industriel. F. REVERDIN.

Sur quelques cétones bromées et chlorées; Franz KUNCKELL

Ch. G. t. 30, p. 577; 22.3.97). — La *bromométhyl-p.-tolylcétone* $\text{C}^6\text{H}^4.(\text{CH}^3).\text{CO}.\text{CH}^2\text{Br}$ s'obtient en traitant par Br (1 mol.) le sol. de p.-tolylméthylcétone (1 mol.) dans $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$ (5 p.). On chauffe et on préc. par H^2O . Paillettes incol. F. à 48-50°, sol. dans l'alcool et l'éther. Donne par oxydation de l'ac. téréphthalique.

La *chlorométhyl-p.-tolylcétone* $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3$ a été prép. en faisant agir AlCl^3 sur un mél. de toluène et de $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{COCl}$ en sol. de CS^2 . Aig. blanches F. à 67°, sol. dans l'alcool et l'éther.

La *chlorométhyl-m.-xylylcétone* $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2.\text{CO}.\text{CH}^2\text{Cl}$, obtenue de même, F. à 62-63°; paillettes blanches sol. dans l'alcool. La

bromométhyl-p.-xylylcétone $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2.\text{CO}.\text{CH}^2\text{Br}$ crist. en aiguilles F. à 32°, sol. dans l'alcool et l'éther. La *chlorométhyl-*

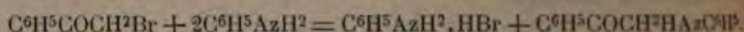
meta-éthylphénylcétone $\text{C}^6(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{COCH}^2\text{Cl}$, prép. avec le penta-érythrozène, F. à 104°; aig. blanches, sol. dans l'alcool et l'éther.

P. FREUNDLER.

Sur quelques combinaisons phénacyliques; F. KUNCKELL

Ch. G., t. 30, p. 573; 22.3.97). — La bromacétophénone peut réagir avec les amines primaires ou secondaires de la série aromatique en abandonnant Br pour former un bromhydrate de la base d'une phénacylamine, mais si on l'introduit dans les amines aromatiques brillantes, l'O cétonique entre en outre en réaction et il se forme

des phénylindols. La première de ces réactions se passe avec l'aniline en vertu de l'équation

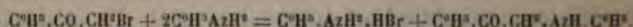


L'auteur a étudié cette réaction avec la m.-bromaniline, la p.-chloraniline, l'as.-m.-xylidine, l'α- et la β-naphtylamines, la tétrahydroquinoline et la p.-phénétidine; il décrit également les nitrophénylacylamines préparées en remplaçant dans la réaction ci-dessus la bromacétophénone par son dérivé m.-nitré.

En faisant réagir la bromacétophénone sur le p.- et le m.-crésol en présence de KOH et en sol. alc., il a obtenu les éthers benzoylméthyl-p.- et m.-crésyliques.

F. REVERDIN.

Sur quelques dérivés du phénacyle; Franz KUNCKELL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 573; 22.3.97). — La bromacétophénone réagit sur les amines prim. arom. à T. d'ébull. en donnant naissance à des dérivés du phénacyle



Cette réact. a été appl. à quelques amines substituées. L'auteur a prép. ainsi: la *phénacyl-m.-bromaniline* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}$, crist. paillettes blanches F. à 137°, sol. dans CHCl_3 , peu sol. dans l'alcool. Le *chlorhydrate* est en paillettes nacrées F. à 163°. La *phénacyl-p.-chloraniline* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Cl}$ crist. en paillettes blanches F. à 167°. La *m.-nitro-phénacyl-p.-chloraniline* $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Cl}$ fond à 197°; aig. jaunes sol. dans CHCl_3 . Un comp. isomérique s'obtient en traitant la phénacyl-p.-chloraniline par AzO^3H ($d=1,41$); aiguilles rouges F. à 181°, sol. dans CHCl_3 et $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$. La *phénacyl-as.-m.-xylidine* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2$ crist. en aig. jaunes F. à 98°, sol. dans CHCl_3 , $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ et l'éther. Le *chlorhydrate* est en paillettes blanches F. à 147°, dissoc. par H^2O . La *m.-nitrophénacyl-as.-m.-xylidine* crist. en aig. rouges F. à 153°, sol. dans CHCl_3 , l'éther et l'alcool. La *phénacyl-α-naphtylamine* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{AzH}.\text{C}^{10}\text{H}^7$ crist. en prismes F. à 125°, sol. CHCl_3 et alc. bouillant. L'isomère β est en aig. jaunes F. à 150°, sol. dans C^6H^6 , peu sol. dans l'alcool et l'éther. La *m.-nitrophénacyl-β-naphtylamine* $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{AzH}.\text{C}^{10}\text{H}^7$ crist. en paillettes jaune d'or F. à 179°. La *phénacyl-n.-tétrahydroquinoléine* $\text{C}^6\text{H}^{10}.\text{Az}.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^5$ crist. en aig. jaunes F. à 104° et la *m.-nitrophénacyl-n.-tétrahydroquinoléine* en paillettes jaune d'or F. à 145°, sol. dans CHCl_3 et l'alc. La *phénacyl-p.-phénétidine* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{OC}^2\text{H}^5$

F. à 102°; aig. jaunes, sol. dans l'alcool, l'éther et CHCl_3 . La bromacétophénone réagit sur les p.- et m.-crésols en prés. d'alcali, en donnant naissance aux éthers $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}.\text{CH}^3.\text{O}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3$ p. et m. Le 1^{er} crist. en aig. blanches F. à 68°, et le 2^e en aig. F. à 84°, sol. dans l'alcool, l'éther et CHCl_3 .

P. FREUNDLER.

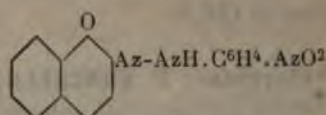
Sur les cétones halogénées; F. KUNCKELL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 577; 22.3.97). — Tandis que plusieurs auteurs ont toujours obtenu, par l'action de Br sur la p.-méthyltolylcétone, un dérivé dibromé, Kunckell, en faisant réagir Br sur la cétone en solution acétique et chauffant une 1/2 h. au B.-M., après avoir laissé digérer pendant 12 heures, a isolé du produit de la réaction la *monobrom-méthyl-p.-tolylcétone* $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)\text{COCH}^2\text{Br}$, feuillets inc., F. à 48-50°. Il a préparé, en outre, par l'action du chlorure de chloracétyle sur les hydrocarbures correspondants, en présence d' AlCl_3 , la *chlorméthyl-p.-tolylcétone*, longues aig., F. 67°; la *chlorméthyl-m.-xylylcétone*, feuillets allongés, F. 62-63°; la *chlorméthyl-p.-xylylcétone*, aig. F. 32°, et la *chlorméthyl-pentaéthyl-phénylcétone*, aig. courtes, F. 104°.

F. REVERDIN.

Sur l'acide p-amidophénoxy-acétique et sur ses dérivés; Curtis C. HOWARD (*D. ch. G.*, t. 30, p. 545; 22.3.97). — L'*acide p-amido-phénoxyacétique* $\text{AzH}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{O}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$ a été préparé en chauffant l'*acide p.-acétamidophénoxyacétique* $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{O}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$ avec un excès de HCl à 20 0/0, au réfrig. ascendant. Il crist. en prismes avec 1 mol. H^2O , et F. > 300°. Son *chlorhydrate* crist. en aig. blanches. En chauffant ce sel avec du CAzOK , on obtient la *carbamide* $\text{AzH}^2.\text{CO}.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{O}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$ sous forme de prismes aplatis, F. à 198°, renf. 2 mol. H^2O , sol. dans H^2O , bouil. et l'alc.; saveur ac. L'*éther corresp.* $\text{AzH}^2.\text{CO}.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{O}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{CH}^3$ prép. au moyen de l'alcool et du gaz HCl , crist. en fines aig. F. à 148°, peu sol. H^2O et alcool froids. L'*ac. p-hydrazido-phénoxy-acétique* $\text{AzH}^2.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{O}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$ crist. en paillettes blanches F. à 146°, renf. 1 mol. H^2O , sol. dans H^2O , presque insol. dans l'alc. Le *chlorhydrate* est une masse crist. blanche sol. H^2O . L'*ac. acétamidophénoxyacétique* a été prép. 1° en red. l'ac. p-nitrophénoxyacétique par Sn et $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$; 2° en chauffant un mél. de p. acétamidophénol, d'ac. monochloracétique et de soude à 8 0/0. Il crist. en fines aig. renf. 1 mol. H^2O , et qui F. après déshydr. à 174°. Sol. H^2O bouil. et alcool, peu sol. éther. Le *sel de Na* est très sol. dans H^2O .

P. FREUNDLER.

Sur l'action des hydrazines aromatiques sur la β -naphtoquinone; Eug. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 513; 22.3.97). — La β -naphtoquinone et la *p*-nitrophénylhydrazine s'unissent en sol. acét. pour donner le composé



identique à celui qu'on obtient en condensant l' α -naphtol avec le *p*-nitrodiazobenzène. — De même la β -naphtoquinone et l'*o*-nitrophénylhydrazine fournissent le même produit que l' α -naphtol et l'éther méthylique de l'*o*-nitrodiazobenzène (Bamberger et Meiberg, *D. ch. G.*, t. 28, p. 1890). — Enfin, la β -naphtoquinone et la *p*-nitro-*o*-tolylhydrazine s'unissent pour donner le composé $O=C^1O^6H^6=Az-AzH.C^6H^3.(CH^3).AzO^2$, obtenu également en condensant l' α -naphtol avec le nitrodiazotoluène (*Ibid.*, t. 28, p. 853). — Ceci confirme l'explic. donnée par MM. Zincke et Bindewald, au sujet de l'isom. des prod. de condens. du β -naphtol et du diazobenzène d'une part, et de l' α -naphtoquinone et de la phénylhydrazine d'autre part. — *Prép. de la p-nitrophénylhydrazine.* On traite le *p-nitro-o-diazotoluène* par K^2SO^3 , et l'on obtient un ppté de *p-nitro-o-tolylhydrazinedisulfonate de potassium* $(2) CH^3-C^6H^3 < \begin{matrix} AzO^2(4) \\ Az.(SO^3K)-AzH(SO^3K) \end{matrix} (1)$ sous forme d'aig. jaunes. — On chauffe ce sel avec HCl , on déc. le ppté par une sol. aq. de $CH^3.CO^2Na$ et l'on obtient la *p-nitro-o-tolylhydrazine* crist. en aig. orang. F. à 179-180°, peu sol. dans l'alcool et le xylène bouillants.

P. FREUNDLER.

Sur la diquinoyltrioxime et sur le tétranitrophénol; R. NIETZKI et F. BLUMENTHAL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 181; 8.2.97). — *Diquinoyltrioxime.* — En cherchant à préparer la diquinoyltétrioxime d'après la méthode de Goldschmidt, consistant à faire réagir le chlorhydrate d'hydroxylamine sur la dinitrosorésorcine, les auteurs ont observé la formation d'un produit intermédiaire qui n'est autre que la trioxime correspondante. On l'obtient le mieux en ajoutant à la pâte de dinitrosorésorcine du commerce de l'eau, puis un volume égal d'alcool et 1,5 molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine, on chauffe 2 heures au B. M., on filtre et on lave à plusieurs reprises avec de l'alcool chaud. Le résidu est constitué par de la diquinoyltrioxime qui, après purification complète se pré-

ente sous la forme d'une poudre crist. jaune brun, déflagrant vers 250°, et possédant la formule $C^6H^3(AzOH)^3O$ 1.2.3.4 ou 1.2.4.3. Elle donne par réduction au moyen de $SnCl^2 + HCl$ un *triamido-quinol* dont le *sulfate* $C^6H^3Az^3O \cdot H^2SO^4$ et le *picrate*



ont été analysés et qui se colore en bleu par les oxydants. Les essais d'oxydation de la diquinoyltrioxime n'ont pas permis aux auteurs d'obtenir une dinitrosoquinone-oxime au moyen du ferricyanure de potassium ou un isomère de l'acide picrique au moyen de l'acide trichlorique ; ces oxydations ne sont pas nettes, et l'emploi de l'acide trichlorique conduit à la formation d'un *tétranitrophénol*, F. 180° se décomposant souvent avec une violente explosion, et dont les sels sont extraordinairement explosifs. Ce tétranitrophénol correspond probablement à la formule $C^6H(AzO^2)^4OH$ 1.2.3.5.4 qui dérive aussi bien de l'une que de l'autre des deux formules possibles de la diquinoyltrioxime.

F. REVERDIN.

Sur les dérivés quinoïdiques de la phénolphthaléine, R. NIETZKI et Ed. BURCKHARDT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 175; 8.2.97). — Nietzki et Schröter ont préparé depuis longtemps, au moyen de l'éther quinoïdique de la fluorescéine, l'éther quinoïdique diéthylique et l'éther monohydroxylique, et ont montré que ces substances se formaient en même temps que l'éther lactoïdique diéthylique par éthylation alcaline au moyen du bromure d'éthyle.

Les auteurs du présent mémoire ont fait les mêmes recherches avec la phénolphthaléine ; en éthylant la phénolphthaléine en solution alcaline avec le bromure d'éthyle, ils ont obtenu l'éther diéthylique incolore, déjà décrit par d'autres auteurs et dont ils ont reconnu comme ceux-ci la constitution lactoïdique. Ils ont obtenu par contre un éther quinoïdique monoéthylique de la tétrabromphthaléine en remplaçant d'abord l'éther de la tétrabromphthaléine puis en oxydant celui-ci au moyen du ferricyanure de potassium en présence de OH . Cet éther coloré en jaune teint les fibres en bleu et fournit des sels alcalins bleus. Il se transforme par éthylation subséquente en éther diéthylique quinoïdique coloré en jaune qui donne, par saponification au moyen des acides étendus, un éther monoéthylique-hydroxylique qui n'existe que sous la forme lactoïdique. En traitant la tétrabromphénolphthaléine de Baeyer par le bromure d'éthyle en présence d'alcali on n'a pu obtenir que l'éther diéthylique lactoïdique qui est incolore de même que l'éther monoéthylique précédent.

F. REVERDIN.

Réduction de la picramide ; NIETZKI et HAGENBACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 539 ; 22.3.97). — En réduisant la picramide au moyen de $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ et Sn granulé, avec certaines précautions, les auteurs ont obtenu le *tétraminobenzène asymétrique* sous la forme d'un *trichlorhydrate* $\text{C}_6\text{H}_2(\text{AzH}_2)_4(\text{HCl})_3 + \text{H}_2\text{O}$. Traité par les dicétones, le tétraminobenzène fournit des quinoxalines primaires renfermant encore deux groupes amidogènes libres : il donne avec le benzile la *diaminodiphénylquinoxaline*, feuillets jaunes, F. 260°; avec le diacétyle, la *diaminodiméthylquinoxaline*, F. 228°. Son dérivé *tétracétylé*, aig. inc. F. 245°, chauffé au B.-M. avec H_2SO_4 ét., se transforme, par élimination de trois résidus acétylés, en une base anhydre. Le tétraminobenzène fournit, par oxydation au moyen de FeCl_3 , le *chlorhydrate* d'une *diaminoquinone-imide* la constitution $\text{C}_6\text{H}_2.\text{AzH}.\text{O}.\text{AzH}_2.\text{AzH}_2$ 1.4.3.5, car elle est identique au produit d'oxydation du triaminophénol ordinaire. Il se forme à chaud la *diaminoquinone*. Norton et Eliot avaient déjà préparé, par réduction de la picramide au moyen du sulfure d'ammonium, un *diaminodinitrobenzène* dont ils n'avaient pas déterminé la constitution; les auteurs ont trouvé qu'il correspondait à $\text{C}_6\text{H}_2.\text{AzH}_2.\text{AzH}_2.\text{AzO}_2.\text{AzO}_2$ 1.2.3.5; son dérivé acétylé se transforme par H_2SO_4 ét. en une *base anhydre* F. 242°, et par l'action de NaAzO_2 en une *azimide* $\text{C}_6\text{H}_2(\text{AzO}_2)_2\text{AzH}.\text{Az}=\text{Az}$, F. 198°. Ils ont obtenu, en outre, par une réduction plus énergique avec une sol. plus concentrée de sulfure et à chaud, un *triaminonitrobenzène*, dont le dérivé *triacétylé* fond à 243° et se transforme par l'action de H_2SO_4 ét. en une base anhydre; les recherches des auteurs prouvent qu'il correspond à $\text{C}_6\text{H}_2.\text{AzH}_2.\text{AzH}_2.\text{AzH}_2.\text{AzO}_2$ 1.2.3.5.

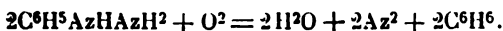
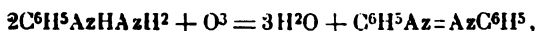
F. REVERDIN.

Sur la constitution d'une bromphénacétine ; O. HODUREK (*D. ch. G.*, t. 30, p. 477 ; 22.3.97). — Hofmann et Schoetensack ont obtenu, en bromant la phénacétine en solution acétique et en présence d' HCl concentré au moyen de Br en solution dans NaOH , une bromphénacétine qui, d'après les recherches de l'auteur, constitue l'*o.-brom-p.-phénacétine* $\text{C}_6\text{H}_3.\text{OC}_2\text{H}_5.\text{Br}.\text{AzH}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ 1.2.4; F. 107°, facilement sol. dans l'alcool et $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, très difficilement sol. dans l'eau et l'éther. L'*o.-brom-p.-phénétidine* correspondante fond à 46°; son dérivé *diacétylé*, obtenu en chauffant six heures à 170° la base avec l'anhydride acétique, fond à 90°. En chauffant l'*o.-br.-p.-phénacétine* avec HI , on obtient l'*iodhydrate d'o.-br.-p.-aminophénol*, dont les sol. aq. et alc. sont fortement réductrices; celui-ci fournit, par double décomposition avec HgCl_2 , le

chlorhydrate d'o.-br.-p.-aminophénol, composé très instable, qui donne la réaction de l'indophénol, la base libre fond à 155°.

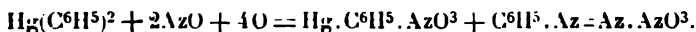
F. REVERDIN.

Action d'une solution de chlorure de chaux sur la phénylhydrazine; H. BRUNNER et L. PELET. (*D. ch. G.*, t. 30, p. 284; 22.2.97). — Lorsqu'on ajoute une solution de chlorure de chaux à la phénylhydrazine, le liquide se colore en jaune, il se dégage de l'azote et finalement il se dépose des crist. jaunes et une huile colorée en brun jaune. En isolant les divers produits de la réaction, les auteurs ont constaté la présence de l'azobenzène et du benzène, ce qui leur permet d'expliquer la réaction du chlorure de chaux sur la phénylhydrazine au moyen des deux équations suivantes :

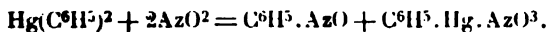
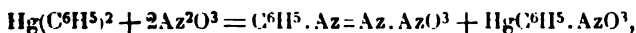


F. REVERDIN

Sur l'action des oxydes d'azote sur le mercure-phényle et sur le nitrosobenzène; Eug. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 506; 22.3.97). — AzO ne réagit pas sur une sol. benz. de mercure-phényle lorsqu'on prend soin d'opérer absolument à l'abri de l'air. Dans d'autres conditions, on obtient un mélange de *nitrate de diazobenzène* et de *nitrate de mercure-phényle* :

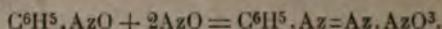


L'*hydrate* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Hg}.\text{OH}$ crist. en paillettes nacrées. On l'obtient en décomp. le nitrate par Ag^2O humide. Les résultats sont les mêmes si l'on opère en présence de Na granulé. — Az^2O^3 en sol. chlorof. réagit à — 15° sur une sol. de mercure-phényle dans CHCl^3 en donnant naissance à un mél. de nitrate de mercure-phényle, de nitrosobenzène et de nitrate de diazobenzène. Az^2O^3 réagit donc part. comme un mél. de $\text{AzO} + \text{AzO}^2$:



— AzO^2 prép. en sat. une sol. chlorof. de Az^2O^3 par O, réagit sur une sol. chlorof. de mercure-phényle en donnant uniquement du nitrate de mercure-phényle et du nitrosobenzène. AzO en l'absence

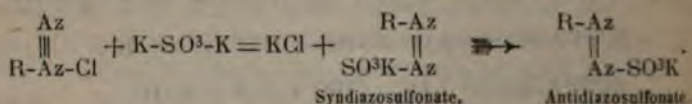
de l'air, est absorbé par le nitrosobenzène diss. dans CHCl_3 avec form. de nitrate de diazobenzène (60-70 0/0) :



P. FREUNDLER.

Sur les diazosulfonates et les acides diazosulfoniques libres; A. HANTZSCH et M. SCHMIEDEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 71; 25.1.97).

— Le sulfite de potassium agit sur les sels de diazonium pour donner d'abord des *syndiazosulfonates*, instables et se décomposant, soit complètement et de manière explosive, soit par migration en se transformant en leurs stéréoisomères, les *antidiazosulfonates* identiques aux diazosulfonates connus depuis longtemps.



Les dérivés *syn* sont instables et capables de copulation; les dérivés *anti* sont plus stables et copulent beaucoup plus difficilement.

A. Influence de la constitution sur la configuration des diazo-sulfonates. — Les auteurs ont étudié l'influence des substitutions dans le noyau benzénique relativement à la stabilité des dérivés *syn*. 1° Les radicaux alcooliques n'ont pas une influence bien caractérisée; cependant ils diminuent la stabilité des dérivés *syn* plutôt qu'ils ne l'augmentent (*p* et *m* toluidine, *p* xyldine pseudocumidine, mésidine). On n'obtient les diazosulfonates correspondants que souillés par des quantités plus ou moins grandes de dérivé *anti* et la transformation en forme stable *anti* est plus rapide et plus régulière que pour le composé benzénique type. Le pivot de la substitution n'a pas grande importance; les dérivés méta sont les moins stables; 2° Le groupe méthoxylé n'a pas davantage d'influence heureuse, ainsi que cela résulte de la préparation du diazoanisulfonate; 3° Les halogènes impriment la même allure aux composés dans lesquels ils interviennent; cependant le dérivé diodé 2.4 est plus stable que le dérivé dibromé 2.4. Dans le cas des substitutions halogénées, il y a lieu de tenir compte du pivot de substitution; les dérivés ortho sont relativement stables; au contraire, les dérivés para sont très instables; les dérivés méta ont une stabilité intermédiaire; 4° La présence de substituants alcooliques atténue l'influence favorable des halogènes; cela résulte de l'étude des dibromo *p* et dibromo *o*-toluène diazosulfonates; 5° La présence

es groupes sulfoné ou nitré n'augmente pas la stabilité des dérivés *syn*; 6° Il faut rapprocher le dibromodiazobenzènesulfonate des iazosulfonates de la série de la naphthaline. On n'obtient qu'un seul isomère qui, par ses propriétés, se place entre les dérivés *syn* et les dérivés *anti*. Il appartient à la série *syn*, car il est explosif, ainsi que son sel d'argent soluble; il appartient à la série *anti*, car il ne prête que très lentement à la copulation et qu'il ne décolore pas immédiatement les solutions iodées comme les autres sels *syn*.

B. Isomérisation des syndiazosulfonates en antidiazosulfonates.

— On a étudié l'isomérisation en solution aqueuse, *qualitativement*, au moyen de l'apparition ou de la disparition de l'aptitude à la copulation et, *quantitativement*, au moyen du titrage avec une solution iodée, en supposant que les choses se passent d'après l'équation : $R-Az^2.SO^3K + I^2 + H^2O = R-Az^2SO^3H + KI + III$;

C. Acides diazosulfoniques libres. — Les sels de potassium des antidiazosulfonates donnent, avec AzO^3Ag , des sels d'argent cristallins sans altération dans l'eau chaude. En décomposant le sel d'Ag par HCl en quantité calculée, on a pu isoler quelques acides diazosulfoniques à l'état de liberté. Cela n'a pu être réalisé que pour les acides halogénés. Ces acides sont jaunes, crist., solubles dans l'eau et stables dans ce solvant, au moins vers $T. 0^\circ$. A l'état de pureté, ils n'ont aucun pouvoir copulateur. Ce sont donc, comme les sels d'où ils dérivent, des composés *anti*. L. SIMON.

Sur l'action du sulfite de potassium sur les sels de nitrodiazonium; A. HANTZSCH et H. BORGHAUS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 89; 5.1.97). — Développement expérimental dont les résultats interviennent dans le mémoire analysé ci-dessus. L. SIMON.

Sur les sels de bisdiazonium; A. HANTZSCH et H. BORGHAUS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 92; 25.1.97). — Le chlorure de bis-diazonium $C^6H_4(Az^2Cl)^2$ s'obtient en faisant passer un courant d'anhydride nitreux dans une solution d'acide chlorhydrique concentré et fortement refroidi, dans lequel on a mis en suspension du chlorhydrate de para-phénylènediamine. On étend d'alcool, on filtre et on ajoute de nouveau de l'alcool qui précipite le sel. Il est très explosif. Le sulfate $C^6H_4(Az^2.SO^3H)^2$ s'obtient en précipitant par l'acide sulfurique et l'alcool la solution du chlorure précédent. Ce composé, beaucoup plus stable, se présente sous forme d'aig. blanches qu'on peut conserver à 0° , mais qui détonent lorsqu'on les chauffe. On peut répéter ce qui précède sur la métaphénylènediamine, mais avec l'orthophénylènediamine on ne peut obtenir de sels de diazonium. L. SIMON.

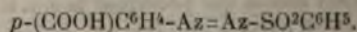
Sur les produits de l'action des diazoïques sur l'acide benzènesulfonique; A. HANTZSCH et Martin SINGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 312; 22.2.97). — Les auteurs ont fourni de nouveaux exemples de la réaction indiquée par Koenigs entre les sels de diazonium et l'acide benzènesulfonique, et qui aboutit à la formation des diazosulfones $C^6H^5-Az=Az-SO^2C^6H^5$.

On a cherché, mais en vain, à relever dans ces réactions des manifestations isomériques, suscitées par le groupe $Az=Az$. Cependant, les auteurs considèrent les sulfones obtenus comme des modifications *anti*, en tenant compte de leur stabilité relative, soit au point de vue du dégagement d' Az , soit au point de vue d'une migration possible et en tenant compte également de la difficulté à la copulation directe. La modification *syn* serait trop instable pour pouvoir être isolée. On peut remplacer, dans la réaction, les sels de diazonium par les diazoéthers ou les diazocyanures; dans ce dernier cas, les deux isomères donnent le même sulfone. Les produits obtenus sont les suivants :

Paratoluènediazophénylsulfone $p-CH^3.C^6H^4.Az=Az-SO^2C^6H^5$. Crist. dans l'alcool en belles aig. jaunes F. à 90°. — *Orthoanisoldiazophénylsulfone* $o-(CH^3O)C^6H^4.Az=Az-SO^2C^6H^5$. Aig. dorées, F. 104°. Résultat curieux : l'isomère *para* F. à 73-76°, c'est-à-dire beaucoup *plus bas* que l'isomère *ortho*. — *Parachlorobenzènediazophénylsulfone* $p-Cl.C^6H^4-Az=Az-SO^2C^6H^5$. Aig. F. à 102-103°, se formant très facilement sans que des modifications, dans les conditions expérimentales, aient pu déceler la présence d'un isomère. — *Parabromobenzènediazophénylsulfone* $p-Br.C^6H^4-Az=Az-SO^2C^6H^5$. Aig. jaune rougeâtre F. à 116°. La poudre de zinc réduit ce corps en parabromophénylsulfazide fondant à 162°. — *Tribromobenzènediazophénylsulfone* $2.4.6-Br^3C^6H^3Az=Az-SO^2C^6H^5$. Se décompose à 122°.

α -naphthalène diazophénylsulfone $C^{10}H^7Az=Az-SO^2C^6H^5$. — Lamelles dorées; F. à 95°; solubles dans les dissolvants organiques, mais facilement décomposables.

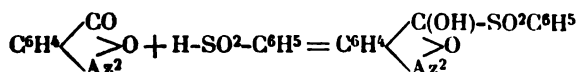
Acide paradiazobenzoïque phénylsulfone



— Aig. rouge grenat, se décomposant à 122-123°.

L'acide orthodiazobenzoïque se comporte différemment des autres diazoïques étudiés. Le produit obtenu est incolore, F. à 169-170°, c'est-à-dire 47° plus haut que son isomère *para*; il est beaucoup plus stable vis-à-vis de l'eau bouill. et de HCl; il se dissout dans l'acide acétique bouillant sans dégagement d'azote. Il est au con-

moins stable que le dérivé para vis-à-vis de l'ammoniaque et des alcalis caustiques. Il n'est pas attaqué par les carbonates même à la T. ordinaire. Enfin, il copule immédiatement avec le naphthol, tandis que le dérivé para ne le fait pas. On lui attribue l'origine d'un produit de condensation différent



Il faut préciser si l'un des atomes d'azote ou les deux entrent dans la constitution du cycle formé. Ce produit est décomposé par l'eau, même scellé, en acide salicylique et les produits de décomposition de l'acide sulfonique; HCl concentré donne les mêmes produits, avec cette différence que l'acide salicylique est transformé en phénol. L'action des alcalis varie beaucoup avec la concentration.

L. SIMON.

le benzoyldiazobenzène; A. HANTZSCH et Martin SIN-
D. ch. G., t. 30, p. 319; 22.2.97). — Les auteurs ont cherché à isomériser le benzoyldiazobenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-Az}=\text{Az-CO.C}^6\text{H}^5$ par Fischer en oxydant par l'oxyde de mercure la benzoyldiazohydrazone. Ils n'y ont pas réussi, mais ils ont obtenu, sous l'action de HCl une benzoylorthochlorophénylhydrazine $\text{H.AzH-AzHCOC}^6\text{H}^5$. Ce composé se dédouble, en effet, en benzoylamine et orthochlorophénylhydrazine. On ne peut expliquer cette réaction qu'en supposant :

addition d'acide chlorhydrique..... $\text{C}^6\text{H}^5\text{.AzCl-AzH-COC}^6\text{H}^5$
migration d'un atome de chlore.... $\text{C}^6\text{H}^4\text{.Cl-AzH-AzH-COC}^6\text{H}^5$

L. SIMON.

les matières colorantes azoïques dérivées des acides azoïques de l' α -naphthol et de l' α -naphtylamine; L. GATTERMANN et H. SCHULZE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 50; 25.1.97). — En étudiant les produits de réduction des matières colorantes azoïques dérivées des acides 1-naphthol-5 et 3-monosulfoniques et 1-naphtylamine-5 et 3-monosulfoniques les auteurs prouvent scientifiquement la formation des matières colorantes azoïques dérivées des acides sulfoniques de l' α -naphthol et de l' α -naphtylamine est soumise aux deux règles suivantes : 1° Lorsque la position para, relative à l'hydroxyle ou au groupe amido, est libre et qu'il ne se trouve par rapport à celle-ci, aucun groupe sulfo, en position ortho ou même noyau ou en position péri dans le second noyau, les matières colorantes qui se forment appartiennent à la série para;

2° Lorsque la position para est occupée ou lorsqu'étant libre, il se trouve un groupe sulfo, en position ortho ou péri, par rapport à celle-ci, les matières colorantes qui se forment appartiennent à la série ortho. Le fait connu dans l'industrie que l'acide 1-naphtol-2,5-disulfonique n'est pas susceptible de se copuler avec les dérivés diazoïques est une nouvelle preuve à l'appui de ces deux règles pour la justification desquelles les auteurs continuent leurs recherches.

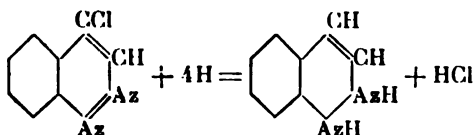
F. REVERDIN.

Sur quelques synthèses dans la série de la pipéridine; Félix B. AHRENS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 533; 22.3.97). — En électrol. (cour. de 12-15 amp. et 4-5 volts) une sol. de *nitrosopipéridine* dans SO^4H^2 à 3 0/0, l'auteur obtient une base, la *dipipéridéine* $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{Az}^2$, crist. en prismes blancs F. à 96-97°, sol. dans H^2O et les diss. org. — P. Mol. trouvé 178 (calc. pour $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{Az}^2$, 166). Très stable, ne forme pas de sels; réduit les sels d'or et d'argent et fixe Br en sol. dans CS^2 , sans donner de prod. définis. Traitée par $\text{C}^6\text{H}^5\text{.COCl}$ en sol. dans l'éther, la dipipéridéine fournit un dér. *monobenzoylé* $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{Az}^2(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})$, dont le *chlorhydrate* crist. en paillettes peu stables, F. à 145-147°. Le dérivé benzoylé lui-même est in crist. En réduisant la dipipéridéine par Sn et HCl, on obtient *deux bases isom.* qu'on peut séparer par PtCl^4 . En sol. alc., il se préc. d'abord une poudre orangée F. à 253-254°, et les eaux-mères renf. un chloroplatinate plus sol. qui crist. en prismes rouges F. à 230°. Le 1^{er} a pour formule $(\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az. HCl})^2. \text{PtCl}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$. Les chlorhydrate et bromhydrate corresp. sont in crist.; le *chloraurate* $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az. HCl. AuCl}^3 + \text{H}^2\text{O}$ est en aig. F. à 195°, sol. dans H^2O ; le *chloromercurate* crist. en aig. blanches sol. dans H^2O et l'alcool. La *base corresp.* est in crist.; elle réagit avec AzO^2H et $(\text{CH}^3\text{CO})^2\text{O}$; le *carbonate* est une poudre blanche déliq. Le deuxième *chloroplatinate* $(\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az. HCl})^2. \text{PtCl}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ se déc. vers 220-230°; le *chloraurate* $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az. HCl. AuCl}^3 + 0.5\text{H}^2\text{O}$ crist. en grandes aig. F. avec déc. vers 218-219°. Le *chloromercurate* est en croûtes crist. Le *chlorhydrate* $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Az. HCl}$ crist. en aig. sol. dans l'alc. et l'éther, Le *bromhydrate* est en aig. F. > 270°. La *base* crist. difficil. en paillettes hygros. douées d'une odeur de fruit. Le *carbonate* est une poudre blanche déliq. L'auteur n'a pu transf. les 2 bases isom. l'une dans l'autre.

F. FREUNDLER.

Sur la cinnoline; M. BUSCH et Albert RAST (*D. ch. G.*, 30, p. 521; 22.3.97). — En réduisant la *chlorocinnoline* (Busch et

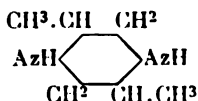
Klett, *D. ch. G.*, t. 25, p. 2847) par SO^4H^2 à 150/0 et la limaille de fer, on obtient la *dihydrocinnoline* :



Paillettes jaunes F. à 87-88° dans les diss. usuels, qui distillent sans décomp. Base faible, sol. dans les ac. en formant des sels dissoc. par H^2O , non attaquée par les réducteurs. Le *chlorhydrate* $\text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^2.\text{HCl}$ crist. en aig. F. à 149-150°, avec décomp., sol. dans l'alcool abs., ne donne pas de chloroplatinate. Le *sulfate* $\text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^2.\text{SO}^4\text{H}^2$ crist. en aig. incol. sol. dans l'alc. En traitant une sol. benz. de dihydrocinnoline par HgO , on obtient la *cinnoline* en aig. soyeuses F. à 38-39°, sol. dans l'éther en formant une comb. mol. $\text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^2 + \text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$, qui crist. en aig. F. à 24-25°. La cinnoline est une base forte, sol. dans tous les diss., à odeur aromatique; très toxique. Le *chlorhydrate* $\text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^2.\text{HCl}$ crist. en aig. F. avec décomp. vers 160°, sol. dans l'alcool et l'eau. Le *picrate* $\text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^2.\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^7$ est en prismes jaunes, F. à 190°, peu sol. dans l'alc. et H^2O . Le *chloroplatinate* $(\text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^2.\text{HCl})^2.\text{PtCl}^4$ crist. en aig. jaunes F. avec déc. vers 280°, sol. dans HCl dil., peu sol. dans l'alc. Le *chloraure* $(\text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^2.\text{HCl})^2.\text{AuCl}^3$ est en aig. jaunes insol. dans H^2O , F. à 146°. L'*iodométhylate* $\text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^2.\text{CH}^3\text{I}$ prép. par union directe en sol. alc. chaude, crist. en aig. rouges, F. à 168°; la sol. dans H^2O est col. en bleu par les alcalis.

P. FREUNDLER.

Sur la diméthylpyrazine; Félix B. AHRENS et Georg MEISSNER; (*D. ch. G.*, t. 30, p. 532; 22.3.97). — La diméthylpyrazine



a été prép. en électrolysant (cour. de 3-7 amp. et 4-6 volts) une sol. de 10 gr. d'isonitrosoacétone dans SO^4H^2 à 50/0. Il se dégage une grande quantité de gaz H . Les rendements sont très mauvais. On purif. le produit en le transf. en *chloromercurate* $\text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^2.2\text{HgCl}^2$, paillettes blanches peu sol. H^2O . Déc. par H^2S le sel préc., on obtient la base sous forme d'un liq. à odeur arom. Le *chlorhydrate* $\text{C}^8\text{H}^6\text{Az}^2.\text{HCl}$ s'obtient en saturant de gaz HCl

une sol. étherée de la base. Poudre crist. peu stable, très hygroscopique. Le chloroplatinate est transf. par H_2O bouil. dans la comb. $(C^6H^8Az^2)^2.PtCl^4$. Dans l'électrol. de l'isonitroso-acétone, il ne paraît pas se former d'amido-acétone.

P. FREUNDLER.

Sur un terpène provenant du dibromure de pinène; J. GODLEWSKY et E. WAGNER (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 903, fasc. 9, 1896). — En enlevant le brome au bromure de pinène $C^{10}H^{16}Br^2$, au moyen de la limaille de zinc et de l'alcool, on obtient non pas le pinène ni le camphène, mais un nouveau terpène isomère. F. à 65-66°; ébull. 153°. Le permanganate n'agit presque pas sur ce corps, d'où il résulte que ce terpène ne contient pas de liaison éthyénique; ce serait le premier représentant d'une classe de terpènes à trois noyaux fermés; on pourrait, au moins provisoirement, l'appeler tricyclène.

A. CORVISY.

Sur l'acide camphénylique et ses dérivés; J. MAIEVSKY et E. WAGNER (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 903, fasc. 9, 1896). — En enlevant de l'eau à l'acide camphénylique au moyen de SO^4H^2 à 30 0/0, en chauffant au B.-M., on a obtenu un nouvel acide crist. de composition $C^{10}H^{14}O^2$, F. à 147°,5-148°; c'est l'acide déhydrocamphénylique. Sa solution sodique ne décolore pas le permanganate; il en résulte que la séparation de l'eau s'accompagne de la formation d'un nouvel anneau.

On a préparé le cétone $C^9H^{14}O$, camphénilone, qu'on obtient le plus facilement en chauffant l'acide camphénylique avec PbO^2 humide dans un courant de vapeur de H^2O . F. à 36-38°; ébull. 192° sous 738^{mm},5.

Avec la camphénilone, on a préparé l'oxime, F. à 105-106°.

On a, de plus, préparé et étudié les sels de Na et de Ba.

A. CORVISY.

Action de la quinoléine sur le chlorhydrate de menthène; K. SLAVINSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 902, fasc. 9, 1896). — Si l'on chauffe le chlorhydrate de menthène avec KOH alcoolique, environ un tiers de la substance reste inaltérée.

Menthène produit: ébull. 167-168° ($\alpha_D^{20} = +53^{\circ},32'$).

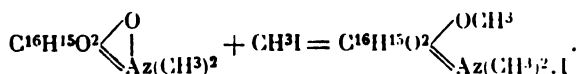
Chlorure restant: ébull. 91-93° sous 13^{mm},5 (pour le chlorure primitif, ébull. 87-90° ($\alpha_D^{20} = +51^{\circ},57'$); par l'action de la quinoléine, il perd facilement HCl et donne un carbure; ébull. 167,5-168°,5 sous 754^{mm} ($\alpha_D^{20} = +35^{\circ},24'$).

Ainsi le meilleur moyen d'obtenir le menthène est de chauffer le

chlorure de menthyle avec de la quinoléine. Il résulte de ces faits que le produit de l'action de PCl_3 sur le menthol est un mélange au moins deux isomères, dont l'un, celui qui n'est pas décomposé par les alcalis, est un chlorure secondaire, car la molécule de chlorure tertiaire ne contient pas de C asymétrique. A. CORVSY.

Sur l'hydrate de méthylmorphinium; E. VONGERICHTEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 354; 8.3.97). — MM. Broeckmann et Polstorff attribuent à cet hydrate la formule $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{AzO}^3 \cdot \text{CH}^3\text{OH} + 5\text{H}^2\text{O}$. On l'obtient cristallisé en le précipitant de sa sol. aq. par un mélange d'alcool et d'éther. Il ne donne pas de sels avec CO_2 , perd son eau de cristallisation à 60° , puis de nouveau H^2O à 100° , en donnant une bétaine $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{AzO}^3 \cdot \text{CH}^3\text{O}$.

Si on traite l'iodure de méthylmorphinium par SO_4Ag et l'hydrate de baryte, on obtient l'hydrate de méthylmorphinium qui fixe, à froid, CH_3I en donnant l'iodométhylate de codéine, F. à 270° . Ce composé, traité par NaOH , donne la méthylmorphiméthine; la morphiméthine préparée en partant de la codéine est identique à celle obtenue avec l'hydrate de méthylmorphinium. L'addition facile des iodures alcoylés à l'hydrate de méthylmorphinium, avec formation d'iodures quaternaires, permet de placer cet hydrate dans la classe des bétaines phénoliques décrites, en 1880, par P. Griess. La formation d'iodométhylate de codéine, en partant soit de la codéine, soit de l'hydrate de méthylmorphinium, correspond à la formation de l'iodure de triméthylanisolammonium en partant du diméthylanisol et du triméthylphénolammonium et peut se formuler :



Le passage de l'iodométhylate de codéine à l'état de méthylmorphiméthine s'explique, avec la formule de Knorr, par détachement de Az d'un noyau carboné, avec ouverture de la chaîne isolotée.

A. DESGREZ.

Sur la spartéine; B. AHRENS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 195; 8.2.97). — Les agents d'oxydation transforment la spartéine en une série de dérivés, parmi lesquels l'oxyspartéine $\text{C}^{15}\text{H}^{24}\text{Az}^2\text{O}$ et la dioxy-spartéine $\text{C}^{15}\text{H}^{26}\text{Az}^2\text{O}^2$ font l'objet du présent mémoire. L'auteur établit que le premier de ces corps renferme un groupement aldéhydique et le second deux groupements hydroxylés. La dioxy-

spartéine, en effet, chauffée pendant cinq heures avec HCl concentré, à 200°, donne une base $C^{15}H^{24}Az^2$, dont l'auteur a fait les principaux sels. Ceux-ci montrent que la base ainsi obtenue est identique à celle formée par l'action de l'hypochlorite de calcium sur la spartéine. Quant à l'oxyspartéine, on peut transformer son groupement aldéhydique en groupement ac. par oxydation, à froid, avec H^2O^2 , et obtenir un ac. monobasique $C^{14}H^{21}(OH)^2Az^2CO^2H$, dont la form. montre qu'il s'est d'abord formé de la dioxyspartéine. L'oxyspartéine a donc la form. $C^{14}H^{23}Az^2CHO$.

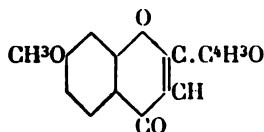
Dédoublément de la spartéine. — L'essai effectué par oxydation de la spartéine avec un grand excès d' H^2O^2 a donné, au bout de douze semaines, un ac. $C^{10}H^{16}AzO^2$ fondant à 287-289°, de l'oxyspartéine et enfin un ac. picrique $C^2H^8AzO^3.C^6H^2(AzO^3)^3OH$. Il en résulte que des deux atomes d'Az de la base, l'un seulement fait partie du noyau, le second se trouvant dans la chaîne ouverte. Ces recherches sont poursuivies.

A. DESGREZ.

Sur les dérivés de la flavone (IV); J. BRÜLL et P. FRIEDLÄNDER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 297; 22.2.97). — Dans une précédente communication (*Bull.*, t. 16, p. 1725), l'un des auteurs et Rüdlt ont montré que la réaction entre les aldéhydes et la chlorogallacétophénone, qui, selon eux, conduit aux dioxyflavones, peut être effectuée avec d'autres *o*-oxycétophénones chlorées ou bromées dans la chaîne latérale; les auteurs du présent mémoire communiquent aujourd'hui le résultat de la suite des recherches faites sur ce sujet. Une diacétylrésacétophénone bromée dans la chaîne latérale a été soit condensée directement avec les aldéhydes, soit transformée par un traitement avec les alcalis en *m*-oxycéto-cumarane $OH.C^6H^3<\overset{O}{\text{>}}CH^2$ F. 243° dont le dérivé monoacétylé

est en longues aig. F. 80°,5. En chauffant une sol. alc. conc. d'oxycéto-cumarane et d'aldéhyde protocatéchique avec HCl conc. le liquide prend une coloration rouge intense et laisse déposer des flocons rouges constitués par un produit d'addition de la trioxyflavone dont le dérivé triacétylé est en aig. inc. F. 168°. Une dioxyflavone qu'on obtient au moyen de la *m*-oxycéto-cumarane et de la *m*-oxybenzaldéhyde se dissout soit dans l'acide sulfurique concentré, soit dans les alcalis, avec la même coloration jaune pur. Un acétylpéonol bromé dans la chaîne, F. 86-87°, réagit avec les aldéhydes aromatiques en présence d'une petite quantité d'alcali pour donner les produits de condensation prévus. Avec la benzaldéhyde on obtient la *m*-méthoxyflavone crist. dans l'alcool étendu en feuillets

F. 143°,5. Ce composé, ins. dans l'eau et dans NaOH étendue, se dissout dans H^2SO^4 conc. avec une couleur jaune. Le produit de condensation analogue obtenu avec le pipéronal crist. dans l'alcool en feuillets jaunes F. 175° et se dissout dans H^2SO^4 , en rouge éosine. Son dérivé bromé obtenu en condensant le dibromopéonol, F. 178-180° crist. dans l'acide acétique en feuillets jaunes F. 240-241°. Le furfurol a été également condensé avec l'acétylpéonol bromé; le produit qui résulte de cette réaction et qui correspond très probablement à la formule



cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles jaunâtres, F. 136°.

F. REVERDIN.

Sur le résiné de gayac; J. HERZIG et F. SCHIFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 378; 8.3.97). — Les auteurs réclament, contre MM. Dochner et Luecker, le droit de priorité à ce travail. L'ac. gaïarétique contient deux OH que l'on peut acétyle. Dochner n'a réussi à obtenir qu'un dérivé monobenzoylé de cet ac. (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 17-18, p. 504). Ce dérivé benzoylé peut être acétylé à son tour, ce qui établit bien l'existence de deux oxhydyles dans la molécule de l'ac. Il renferme, en outre, deux groupements méthoxylés et sa formule devient $\text{C}^{18}\text{H}^{18}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})^2$. A. DESGREZ.

Sur la convolvuline; M. HOEHNEL (*Arch. d. Pharm.*, t. 234, p. 647; 31.12.96). — L'auteur a étudié la *convolvuline*, encore appelée *jalapine*, fournie par l'ipomea purga. Pour établir la formule de ce glucoside qui fond à 150-155°, il a dû préparer ses dérivés tribromé, tribenzoylé et nonacétylé.

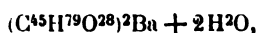
La convolvuline $\text{C}^{54}\text{H}^{96}\text{O}^{27}$ se dissout dans les bases alcalines et alcalino-terreuses. On ne peut l'extraire de ces solutions par l'action des acides. Elle s'est décomposée avec formation de produits sur la nature desquels les chercheurs sont en désaccord. Par l'action de l'eau de baryte, par exemple, l'auteur a obtenu trois ac., le premier, entraînable par la vapeur d'eau, le deuxième, soluble dans l'éther, l'ac. purgique, le troisième, insoluble, l'ac. convolvulique.

Le premier est l'ac. méthyléthylacétique $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^2$, bouillant à 176°,5 sous 755 millimètres. Il est caractérisé par ses sels de calcium et de baryum.

L'ac. purgique $C^{25}H^{46}O^{12}$ réduit la liqueur de Fehling et une solution ammoniacale d' AzO^3Ag . Très hygroscopique, donne avec l'eau une solution jaune fortement acide. Il est bibasique, comme l'indique son sel de baryum $C^{25}H^{44}O^{12}Ba$, et donne un dérivé tribenzoylé $C^{25}H^{43}O^{12}(COC^6H^5)^3$; il contient ainsi trois oxhydrides.

Quant à l'ac. convolvulique $C^{45}H^{80}O^{28}$, il fond entre 150-155° et dévie à gauche la lumière polarisée $[\alpha]_D = -34^{\circ},68$, au lieu de $-31^{\circ},33$, chiffre indiqué par Kromer.

L'auteur a préparé les convolvulates de Ba



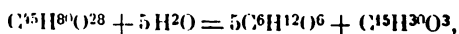
de Ca $[C^{45}H^{79}O^{28}]^2Ca$ de K et de Pb. Ces sels montrent que l'ac. est monobasique, qu'il ne donne, contrairement à l'opinion de Mayer, qu'une seule série de sels. Son dérivé tétrabenzoylé $C^{45}H^{76}O^{28}(COC^6H^5)^4$ fond à 115-118°; son dérivé octacétylé $C^{45}H^{72}O^{28}[COCH^3]^8$ n'a pu être obtenu crist. L'analyse de ces corps établit cependant la présence de huit oxhydrides, dont quatre plus facilement remplaçables, dans la molécule de l'ac. convolvulique.

L'auteur n'a pas réussi à préparer les éthers de cet ac., pas plus que le dérivé bromé correspondant à la tribromoconvolvuline.

Dédoublement de l'ac. purgique. — Sous l'influence des ac. minéraux, cet ac. se décompose avec formation d'un hexose non cristallisable, d'un ac. soluble dans l'éther de pétrole et entraînable par la vapeur d'eau, et enfin, d'un ac. insoluble dans l'éther de pétrole et non entraînable par l'eau.

Le premier de ces ac. est l'ac. décylénique $C^9H^{17}COOH$, bouillant sous 135 millimètres, à 176°, et se solidifiant à -25° . Ce composé, qui n'est pas saturé, fixe le chlorure d'iode. Le second ac. obtenu par dédoublement de l'ac. purgique est l'ac. oxylaurique $C^{11}H^{22}(OH)(COOH)$ qui donne un dérivé monobenzoylé.

Dédoublement de l'ac. convolvulique. — Les ac. minéraux effectuent ce dédoublement selon l'équation



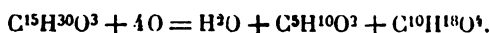
c'est-à-dire en donnant de l'ac. convolvulinolique et un sucre qui fond à 203° et paraît être le *D*-glucose.

L'auteur n'a pas obtenu le composé indifférent auquel Meyer a donné le nom de convolvulinol, pas plus que l'ac. $C^{15}H^{30}O^3$, qui a fourni à Kromer un sel de baryum soluble. Il n'a pas réussi à

avantage à vérifier cette opinion de Kromer, que l'ac. convolvulinolique est identique avec l'ac. jalapinolique.

Taverne ayant montré que par réduction avec l'ac. iodhydrique et le phosphore amorphe, on peut transformer l'ac. convolvulinolique en ac. pentadécylénique, en a conclu que cet ac. est un oxypentadécylénique. L'auteur n'a cependant pas pu obtenir de dérivé benzoylé, méthylé ou éthylé de cet ac.

En l'oxydant par le permanganate de potassium ou l'ac. nitrique, on obtient les mêmes produits de décomposition, à savoir l'ac. ipoméique, isomère de l'ac. sébacique $C^{10}H^{18}O^4$, et un ac. valériannique qui est probablement l'ac. méthyléthylacétique :



A. DESGREZ.

Sur les fruits du myroxylon Pereirae et le baume blanc du Pérou ; H. GERMANN (*Arch. d. Pharm.*, t. 234, p. 641 ; 31.12.96). — Le but de ce travail était d'étudier le baume du Pérou dit *baume blanc*, et de déterminer si cette substance, fournie par les fruits du *myroxylon Pereirae*, possède une composition analogue à celle du baume du Pérou ordinaire, qui est noir. Le baume blanc provient de San Salvador et des environs.

Les recherches de l'auteur établissent que les semences du *myroxylon* renferment de la coumarine associée à un mélange de stéarine, de palmitine et d'oléine. Les bourses, traitées par l'alcool, fournissent une substance répondant à la formule $C^{13}H^{20}O$, la myroxocérine, des tannins et des sucres. La solution renferme encore un composé qui donne, avec l'ac. sulfurique concentré, une solution jaune rougeâtre, fluorescente, dénommée, pour cette propriété, myroxofluorine. L'analyse lui assigne la formule $C^{42}H^{64}O^{10}$. L'auteur a ensuite isolé le myroxol ($C^{46}H^{68}O^{10}$), que l'on peut acétyler, le myroxorésène C^7H^{10} , et, enfin, la myroxine $C^{22}H^{36}O$. Quant au baume fourni par les fruits, on peut en retirer de l'ac. benzoïque libre, mais pas d'ac. cinnamique. La saponification ne donne pas d'ac. benzoïque; les produits formés ne présentent pas davantage la réaction des résinotannols. Le baume examiné se trouve ainsi complètement différent du baume noir du Pérou.

A. DESGREZ.

Sur la présence de la cytosine chez différentes papilionacées ; C. PLUGGE et A. RAUWERDA (*Arch. d. Pharm.*, t. 234, p. 685 ; 31.12.96). — Les semences de la plante sont traitées par

la chaux éteinte et épuisées par le chloroforme. Par évaporation du solvant, on obtient un résidu sur lequel on effectue la réaction de van Moer, avec FeCl_3 et H_2O^2 . La coloration, d'abord rouge, puis bleue, qui se produit en présence de cytisine, permet de constater la présence de cet alcaloïde dans un certain nombre de papilionacées. Les recherches des auteurs ont porté sur 22 genres et environ 100 espèces, et sont résumées dans un tableau d'ensemble dont les données diffèrent souvent de celles fournies par d'autres savants. A la recherche chimique, ils ont associé l'essai physiologique. L'injection sous-cutanée de cytisine produit sur la grenouille une paralysie descendante caractéristique. Un résultat important de ce travail est de montrer que des noms considérés comme synonymes (*Cytisus serotinus* et *Cytisus biflorus*; *Genista canariensis* et *Genista monosperma*, etc...), correspondent à des plantes différentes, l'une contenant de la cytisine, alors que l'autre n'en renferme pas.

A. DESGREZ.

Sur la résine des acaroidées; K. HILDEBRAND (*Arch. d. Pharm.*, t. 234, p. 698; 31.12.96). — Le travail de l'auteur montre que la résine jaune renferme :

1° Des ac. libres : paracoumarique (4 0/0) et cinnamique (0,5 0/0).
2° Combinés au tannol (xanthorésinotannol, de formule $\text{C}^{43}\text{H}^{43}\text{O}^9\text{OH}$), les ac. paracoumarique (7 0/0) et cinnamique (0,6 0/0). 3° De la styracine et, probablement, l'éther phénylpropylique de l'ac. cinnamique (1 0/0); de l'aldéhyde et, probablement, 0,6 0/0 de vanilline. 4° Du xanthorésinotannol (80 0/0).

Le reste est constitué par des impuretés.

La résine rouge contient : 1 0/0 d'ac. paracoumarique libre, 2 0/0 du même ac. et un peu d'ac. benzoïque, combinés à l'érythrorésinotannol $\text{C}^{40}\text{H}^{39}\text{O}^9\text{OH}$. Elle renferme, en outre, 0,6 0/0 d'aldéhyde paraoxybenzoïque et, enfin, 85 0/0 d'érythrorésinotannol.

A. DESGREZ.

Sur l'onocérine; H. THOMS (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2985; 11.1.97). — L'onocérine se retire de la racine d'*Ononis spinosa* dans laquelle elle est associée à l'ononine. La séparation de ces deux substances se fait par l'eau ou l'alcool à 60 0/0, qui ne dissolvent que l'ononine. L'onocérine F. à 232°. Sa formule est $\text{C}^{26}\text{H}^{44}\text{O}^3$ et non $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}$, comme l'indique Hlasiwetz. Elle renferme deux groupements hydroxylés, car elle donne des dérivés diacétylé et dibenzoylé. Le dérivé diacétylé peut même absorber 4Br, sans qu'on puisse décider, en raison du poids élevé de la molécule, s'il s'agit d'une

addition ou d'une substitution. Par oxydation avec le bichromate de potassium en solution acétique, l'onocérine donne une acénone $C^{28}H^{40}O^2$, que l'auteur a caractérisée en faisant l'hydrazone $C^{28}H^{40}(AzAzHC^6H^5)^2$, l'oxime, $C^{28}H^{40}(AzOH)^2$ et la semicarbazone $C^{28}H^{40}O : AzAzH.CO.AzH^2$.

L'onocérine renfermant ainsi deux fonctions alcool secondaire, l'auteur propose de l'appeler onocol; l'acétone correspondant sera l'onocétone. Oxydée à son tour, par le mélange chromique, l'onocétone se dédouble en donnant des ac. différents, suivant la durée de l'opération et la proportion de réactif oxydant.

L'onocol s'oxyde donc exactement comme la cholestérine, autre alcool de poids moléculaire élevé.

A. DESGREZ.

Sur la forme cristalline du chlorhydrate d'histidine; Max BAUER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 285). — Le chlorhydrate d'histidine de Kossel appartient au système rhombique. La mesure des angles donne des résultats qui concordent avec ceux qu'a obtenus Hedin sur un chlorhydrate préparé par une autre voie.

E. LAMBLING.

Sur les destinées de la cholestérine dans l'organisme animal; St. BONDZYNSKI et V. HUMNICKI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 396). — L'un des auteurs a décrit antérieurement un nouveau principe contenu dans les excréments humains, la *coprostérine* (*D. ch. G.*, t. 29, p. 476). Pour préparer la coprostérine, on épuise par l'éther les excréments humains frais, préalablement desséchés au B.-M. et pulvérisés. Le résidu abandonné par l'éther, et qui contient principalement des graisses, des acides gras libres et de la coprostérine, est saponifié d'après le procédé de Kossel et Obermüller (*Zeit. phys. Ch.*, t. 14, p. 599), à l'aide de l'alcoolate de sodium. On filtre pour séparer les savons qui se sont précipités et on évapore. Le résidu, additionné d'un peu d'eau, est évaporé au B.-M., afin de chasser complètement l'alcool, puis on épuise par de l'éther. On élimine ainsi le reste des savons qui demeurent insolubles, tandis que la coprostérine passe dans l'éther. L'huile abandonnée par l'éther se solidifie rapidement en un gâteau d'aig. crist., que l'on fait recrist. dans l'alcool à 85-90 0/0. La coprostérine, insoluble dans l'eau et les alcalis, est facilement soluble dans l'alcool absolu froid, très soluble aussi dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine, l'éther de pétrole. F. à 95-96°; $\alpha_D^{20} = +24^\circ$. La coprostérine donne, avec quelques légères différences, les réactions colorées de la cholestérine. La solution

chloroformique, additionnée d'un égal volume d' SO^3H^2 conc., est d'abord jaune et ne devient que peu à peu rouge orangé, puis rouge foncé. Traitée par l'anhydride acétique et l'acide sulfurique (réaction de Liebermann), la coprostérine donne une coloration bleue, puis verte. Le nouveau corps se distingue encore de la cholestérine par ce fait qu'il ne se combine pas au brome ni à l'iode, tandis qu'avec la cholestérine cette addition du brome est si nette que cette réaction peut servir comme méthode de dosage (Obermüller, *Zeit. phys. Ch.*, t. 16, p. 150; Lewkowitsch, *D. ch. G.*, 1892, p. 65). Cette différence tient à ce fait que la coprostérine est une *dihydrocholestérine*, $\text{C}^{27}\text{H}^{48}\text{O}$, ainsi que le démontre l'analyse élémentaire et l'étude des dérivés que voici :

Acétylcoprostérine $\text{C}^{27}\text{H}^{47}\text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^3\text{O}$. — On fait réagir au B.-M. l'anhydride acétique sur un poids égal de coprostérine. Aig. F. à 85° , solubles dans les dissolvants ordinaires.

Propionylcoprostérine $\text{C}^{27}\text{H}^{47}\text{O} \cdot \text{C}^3\text{H}^5\text{O}$. — Se prépare comme l'éther précédent. Aig. F. à 92° , solubles dans les dissolvants ordinaires.

Benzoylcoprostérine $\text{C}^{27}\text{H}^{47}\text{O} \cdot \text{C}^7\text{H}^5\text{O}$. — On chauffe la coprostérine avec du chlorure de benzoyle à 140° . Tablettes rectangulaires F. à $114-115^\circ$, facilement solubles dans l'éther, presque insolubles dans l'alcool, solubles dans l'alcool étheré.

Cinnamylcoprostérine $\text{C}^{27}\text{H}^{47}\text{O} \cdot \text{C}^9\text{H}^7\text{O}$. — On fond à 130° un mélange de coprostérine et de chlorure de cinnamyle. La solution alcoolique de la masse, additionnée d'éther, fournit des prismes droits, F. à 169° .

Bromure de cinnamylcoprostérine $\text{C}^{27}\text{H}^{47}\text{O} \cdot \text{C}^9\text{H}^7\text{Br}^2\text{O}$. — Du brome en solution dans du sulfure de carbone est ajouté à une solution de coprostérine dans le même véhicule, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de décoloration. On ajoute de l'alcool et on laisse évaporer. Crist. très solubles dans le chloroforme et le sulfure de carbone, moins solubles dans l'éther et difficilement solubles dans l'alcool. L'analyse de ce produit permet de choisir entre les deux formules $\text{C}^{25}\text{H}^{44}\text{O}$ et $\text{C}^{27}\text{H}^{48}\text{O}$, également probables d'après l'analyse élémentaire.

Bromacétylcoprostérine $\text{C}^{27}\text{H}^{47}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^2\text{Br}$. — On traite à 60° 2 grammes de coprostérine par 1^{cc},2 de bromure de bromacétyle. Crist. F. à 118° , facilement solubles dans l'éther, le chloroforme, difficilement solubles dans l'alcool froid. L'analyse de ce dérivé confirme, quant au choix de la formule, les résultats fournis par le précédent produit. Comme contrôle, l'auteur a préparé d'autre part :

La *cinnamylcholestérine* $C^{27}H^{43}O.C^9H^7O$, tablettes caractéristiques, F. à 149° avec production de la très belle fluorescence que donnent aussi les autres éthers de la cholestérine (benzoyl- et propionylcholestérine) et que les dérivés de la coprostérine ne présentent pas.

Le *bromure de cinnamylcholestérine* $C^{27}H^{43}O.C^9H^7O.Br^4$. Crist. F. à 139° . Ici, il y a une addition de quatre atomes de brome, dont deux sont évidemment fixés par la cholestérine et deux par le reste cinnamyle. La coprostérine est donc bien une *dihydrocholestérine*. Ce composé ne se rencontre pas dans la bile ni dans les calculs biliaires. Elle se forme vraisemblablement dans l'intestin par hydrogénation de la cholestérine, car cette dernière, ingérée par l'homme, se retrouve dans les fèces à l'état de coprostérine. La séparation de la coprostérine et de la cholestérine se fait facilement à l'aide du brome. Le bromure de cholestérine, insoluble dans l'éther de pétrole, se sépare facilement de la coprostérine soluble. Dans les fèces du chien, on ne rencontre pas de coprostérine, mais, dans les excréments du cheval, les auteurs ont trouvé un corps qui paraît être le produit d'une réduction plus avancée encore de la cholestérine; cette *hippocoprostérine* est en aig. microscopiques, F. à $74-75^\circ$.

E. LAMBLING.

Contribution à la chimie des lichens et des champignons ;
F. ESCOMBE (*Zeit. phys. Ch.*, t. **22**, p. 288). — Comme les lichens sont constitués par une association d'algues et de champignons vivant en symbiose, et que les membranes des algues sont formées par de la cellulose, tandis que celles des champignons renferment de la chitine, d'après Winterstein (*Zeit. phys. Ch.*, t. **20**, 1894, et t. **21**, 1895), l'auteur a recherché ces deux substances dans les tissus des lichens. La recherche de la chitine se fait, d'après Hoppe-Seyler (*D. ch. G.*, t. **27**, p. 3329) et Araki (*Zeit. phys. Ch.*, t. **20**, p. 502), par fusion avec KOH à 180° . La chitine est transformée en *chitosane*, soluble dans les acides étendus et précipitable par les alcalis, tandis que la cellulose reste inaltérée. Avec *cetraria islandica*, l'auteur n'a pas pu obtenir de chitosane, mais seulement de la cellulose, laquelle provenait certainement de la membrane des algues. Quant à celle des hyphes, elle serait constituée par un anhydride de la galactose, une *paragualactane*. En faisant bouillir, en effet, avec SO^4H^2 à 5 0/0, des lichens préalablement épuisés par l'alcool, l'éther, le carbonate de sodium étendu, l'eau bouillante (qui enlève la lichénine), on obtient une dissolution de la membrane des hyphes, laquelle fournit, par évaporation avec

l'acide azotique, de l'acide mucique et pas d'acide saccharique. D'autre part, en faisant bouillir avec SO_4H_2 étendu la *lichénine* que l'eau bouil. a enlevée au lichen, on obtient un sucre dont l'osazone présente le point de fusion de la galactosazone. Comme enfin la lichénine ne fournit point d'acide saccharique, l'auteur conclut finalement que ce corps est un anhydride de la galactose, une *galactane*. La membrane des algues paraît donc être constituée par de la cellulose; celle des hyphes contient des anhydrides de la galactose, mais pas de cellulose ni de chitine. Dans *pelligera canina*, l'auteur n'a trouvé ni cellulose, ni chitine. Dans *evernia prunastre*, les membranes d'algues ont fourni de la cellulose; celles des hyphes n'ont point donné de chitine. L'examen du *claviceps purpurea* (ergot) n'a donné aucun résultat net. E. LAMBLING.

Sur les combinaisons des acides nucléiniques et thymiques avec les matières albuminoïdes et sur les relations de ces composés avec les nucléines et les paranucléines; T. H. MILROY (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 307). — L'auteur s'est proposé d'étudier jusqu'à quel point est justifiée l'assimilation faite entre les nucléines naturelles et les combinaisons peu solubles que les acides nucléiniques contractent avec les matières albuminoïdes (Altmann, *Arch. f. Anat. u. Physiol. ; physiol. Abth.* 1889, p. 521). On sait que Kossel a divisé les nucléines en *nucléines proprement dites*, qui fournissent par leur décomposition les *bases nucléiniques*, et en *paranucléines*, qui ne donnent pas ces bases. Comme l'acide nucléinique fournit également de telles bases, il est clair que la question de l'identité avec les combinaisons artificielles d'Altmann ne peut se poser que pour les nucléines proprement dites et non point pour les paranucléines. On est conduit dès lors à rapprocher ces dernières des combinaisons insolubles de l'acide thyminique avec les albumines.

L'auteur a étudié des combinaisons d'acide nucléinique et de matières albuminoïdes (syntonine, deutéro-albumoses, albumoses diverses de la peptone de Witte) et des nucléines naturelles (nucléine du thymus, des globules rouges du canard et de l'oie, et nucléoprotéide du tissu pancréatique), en les traitant par du suc gastrique, du suc pancréatique, des solutions étendues de carbonate de sodium. Dans ces conditions, on constate que des proportions variables de P et de matière organique passent en dissolution, et le liquide contient un peu d'acide orthophosphorique et une forte proportion d'une substance organique phosphorée. Quelquefois ce liquide possède, en outre, la propriété de précipiter,

comme l'acide nucléinique, les solutions albumineuses. Cette étude, pour les détails de laquelle nous renvoyons le lecteur au mémoire original, révèle de nombreuses analogies entre les nucléines naturelles et les combinaisons artificielles d'Altmann, mais ne permet pas d'identifier ces deux ordres de composés.

La comparaison des combinaisons albumineuses de l'acide thyminique, préparé d'après Kossel et Neumann (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 74), avec une paranucléine, l'hématogène du jaune d'œuf de Bunge, a conduit l'auteur à une conclusion analogue. Ces deux ordres de combinaisons ne sauraient, malgré des ressemblances nombreuses, être identifiés.

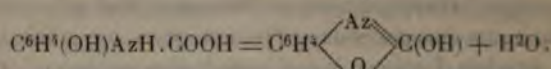
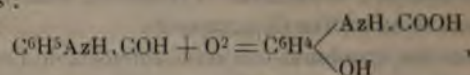
E. LAMBLING.

Sur les bases contenues dans l'alcool amylique commercial; E. BAMBERGER et A. EINHORN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 224; 8.2.97). — Les auteurs ont isolé une 2.5-diméthylpyrazine $C^6H^8Az^2$ et de la pyridine qu'ils ont caractérisées par leurs produits de réduction : 2.5-diméthylpipérazine et pipéridine correspondantes. Le premier de ces dérivés a fourni un composé dibenzoylé $C^{20}H^{22}Az^2O^2$, duquel on peut régénérer la base par l'action de HCl concentré à 120°. L'alcool amylique le plus pur, fourni par la maison Kahlbaum, contenait également une certaine proportion des mêmes bases; 30 kilogrammes ont donné 1 gramme de diméthylpyrazine, 20 grammes environ de pyridine et une faible proportion de base oxygénée $C^{10}H^{11}Az^2O$. Celle-ci forme, avec le cyanate de phényle, le composé $C^{10}H^{11}Az^2O + 3C^7H^5AzO$, et, avec le chlorure de platine, le sel double $(C^{10}H^{11}Az^2O)^2(H^2PtCl^6)^3$,

A. DESGREZ.

Sur les transformations de la formanilide au cours des échanges nutritifs; F. K. KLEINE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 327). — Ce travail se rattache aux recherches de Jaffé (*ibid.*, t. 12, p. 295) sur les produits de transformation de l'acétanilide et de l'acétotoluide dans l'organisme. Un gros chien reçoit pendant huit jours 4 grammes de formanilide par jour, avec de la viande. L'urine recueillie est brune, alcaline; elle fait effervescence avec les acides et dévie légèrement à gauche au polarimètre. On évapore à sec et on épuise par de l'alcool bouillant. Le résidu abandonné par cette solution alcoolique, repris par de l'eau et de l'acide chlorhydrique fort, est bouilli pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant. Après refroidissement, on épuise le liquide acide par de l'éther. Après avoir chassé l'éther, on traite le résidu par de l'eau. On précipite ainsi environ 6 grammes d'un corps cristallisé qui, purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, répond à la composition $C^7H^5AzO^2$. Ce corps, déjà trouvé par Jaffé dans l'urine du chien

après ingestion d'acétanilide, est identique au composé décrit par Grönvick (*Bull. Soc. chim.*, t. 25, p. 177) sous le nom d'*o*-*oxy-carbanile*, et dont l'auteur explique la formation par les équations suivantes :



Aucun autre produit ne put être isolé. Chez le lapin, l'extrait éthéré acide, préparé comme il est dit plus haut, a fourni de l'acide benzoïque. En alcalinisant ensuite le liquide, puis extrayant derechef par l'éther, on a obtenu, par évaporation du véhicule, un précipité de *para*-amidophénol, en paillettes brillantes fusibles à 173°. Les produits de transformation de la formanilide chez l'herbivore diffèrent donc de ceux que fournit le carnivore, fait déjà signalé par Jaffé dans le travail cité plus haut.

E. LAMBLING.

Sur la fermentation produite par les moisissures; O. EM-MERLING (*D. ch. G.*, t. 30, p. 454; 8.3.97). — L'auteur s'est assuré que les produits de la fermentation du sucre par le *Mucor racemissus* sont les mêmes que ceux qu'on obtient avec la levure. Le dosage de la glycérine et de l'ac. succinique a montré que le premier de ces corps représente 8,3 0/0 et le deuxième 1,4 0/0 du poids de l'alcool formé. Le liquide de culture du mucor renfermait à l'origine, dans 1500 gr. d'eau, 100 gr. de saccharose, 2 gr. de PO^4HNa^2 , 1 gr. de SO^4Mg et 5 gr. de AzO^3K . La quantité totale d'alcool recueilli a été de 22 gr.

A. FERNBACH.

Sur le dosage de l'acétone; Edward B. SQUIBB (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 18, p. 1068; 9.11.96). — L'auteur titre l'acétone en la transformant en CHI^3 au moyen d'hypochlorite de sodium, de KI et de NaOH. On opère avec des liqueurs titrées, en se servant d'empois d'amidon comme indicateur, pour se rendre compte s'il y a ou non excès d'hypochlorite. L'alcool ne gêne pas dans cette méthode. La solution de KI renferme 250 gr. de sel par litre; celle de soude en renferme 257 gr. d'hydrate et celle d'hypochlorite renferme 2,6 0/0 de Cl actif.

P. FREUNDLER.

Sur le dosage des graisses solides dans les saindoux; George F. TENNILLE (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 51; 2.3.97). — M. H. Wainwright a publié récemment (mars 1896, *Journ. Am.*

hem. Soc.) une méthode de dosage de l'huile de coton et de oléostéarine dans les saindoux. Cette méthode appliquée aux lards d'origine américaine fournit des résultats assez variables. L'auteur appliqué parallèlement le procédé de M. Wainwright et le sien (*Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 18, p. 259) à des saindoux dont il a vait surveillé lui-même la fabrication, et qui renfermaient 80 0/0 d'huile de coton et 20 0/0 d'oléostéarine, les deux constituants étant ariés autant que possible en ce qui concerne leur densité, leur oint de fusion et leur viscosité. Tandis que la méthode de l'auteur urnit dans tous les cas des résultats très voisins du chiffre théo-ique, celle de M. Wainwright donne des chiffres qui s'écartent ouvent de 3 à 4 0/0 de celui qu'on devrait trouver.

P. FREUNDLER.

Sur le dosage de l'acide stéarique dans les graisses; Otto IEHNER et C. A. MITCHELL (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 32; 1907). — Les auteurs ont trouvé une méthode ingénieuse qui permet de doser l'acide stéarique dans un mélange d'acides gras, avec une approximation très suffisante. Cette méthode est basée sur le fait que les sol. alc. d'acide stéarique ne présentent pas le phénomène de sursaturation à 0°, et que la présence des homologues inférieurs (à une exception près), ne diminue, ni n'augmente la solubilité de l'acide stéarique. On préparera donc une solution d'acide stéarique pur dans de l'alcool bouillant de $d = 0.8183$, puis on la laissera refroidir dans une enceinte à 0°. L'excès d'acide stéarique étant déposé, on siphonne la solution claire et on la conserve dans des flacons bien bouchés (à 0°, 1 litre d'alcool de $d = 0.8183$ dissout de 1,40-1,58 gr. d'acide stéarique et 10,2-13,2 gr. d'acide palmitique. Les auteurs ont vérifié que si l'on dissout à chaud un poids donné d'acide stéarique dans un excès de la sol. saturée à 0°, par refroidissement, il se dépose une quantité d'acide exactement égale à celle qu'on a dissoute. Le dosage s'effectue facilement lorsque la sol. a été refroidie à 0°, et qu'elle ne laisse plus rien déposer, on siphonne le liquide en entourant la branche du siphon d'un morceau de toile; puis on lave le résidu avec un peu de la solution saturée, on reprend le tout par l'alcool et on évapore la liqueur dans une capsule tarée. Il est nécessaire de faire une légère correction à cause de la petite quantité de sol. sat. qui reste interposée mécaniquement entre les crist. d'acide stéarique. Les auteurs ont vérifié également, qu'en dissolvant un mélange en proportions connues d'acide stéarique et d'acide palmitique ou d'autres acides gras, il ne se déposait après refroidissement qu'une quantité

d'acide stéarique absolument égale à celle qui avait été introduite dans le mélange. La méthode s'applique aussi au cas où ce mélange renferme de l'acide acétique, de l'acide sulfurique, de l'acide oléique, etc., mais elle n'est plus rigoureuse lorsqu'il y a en présence de l'acide palmitique provenant de la cire du Japon. Dans ce cas particulier, l'acide palmitique favorise la sursaturation des solutions d'acide stéarique.

Cette méthode a été appliquée à l'analyse d'un certain nombre de produits.

Lorsqu'on dissout du lard commercial dans un excès d'éther, on remarque souvent après refroidissement un dépôt de crist. mêlés. Lorsqu'on fait recristalliser plusieurs fois cette substance, on finit par obtenir de l'acide stéarique pur. Ces crist. ont été analysés par la méthode qui vient d'être indiquée; ils renferment 32,4 0/0 d'acide stéarique, le restant étant constitué sensiblement par de la stéarine.

P. FREUNDLER.

Remarque sur la clarification du jus de canne à sucre; J. L. BEESON (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 56; 2.3.97). — L'auteur a étudié le mécanisme de la clarification du jus de canne à sucre au moyen du lait de chaux, dans le but de déterminer la nature de la réaction et la proportion dans laquelle la chaux et le chauffage entrent respectivement dans cette purification. Les matières qui sont précipitées par le lait de chaux ont la composition suivante :

Cendres.....	26.84 %
Matières protéiques.....	15.52
Acides et gommés.....	57.52

La chaux détruit donc les matières albuminoïdes en les saponifiant et en transformant une partie de Az en sels ammoniacaux. Si l'on clarifie avec un lait de chaux sans chauffer, on précipite environ 48 0/0 des matières albuminoïdes et 36 0/0 des gommés renfermés dans le jus sucré. La chaleur seule précipite 35 0/0 des matières albuminoïdes, et 40 0/0 des gommés. Voici la composition centésimale d'un jus clarifié et d'un jus non clarifié.

	Jus brut.	Jus clarifié.
Saccharose.....	11.32	11.91
Glucose.....	2.51	2.87
Matières solides non sucrées..	1.04	0.72
Cendres.....	0.309	0.301
Gommés.....	0.602	0.365
Albuminoïdes.....	0.109	0.011
Amides.....	0.0324	0.021

P. FREUNDLER.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Action de l'acide hypochloreux sur l'iodure de potassium ;
Th. SÉLIVANOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 778; fasc. 8, 1896). — Article de polémique au sujet du dernier travail de E. et B. Klimenko (*Bull.*, t. 18, p. 85). A. CORVISY.

Sur la préparation du nitroprussiate de sodium ; F. S. HYDE
 (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 232; 2.3.97). — L'auteur prépare le nitroprussiate de sodium absolument pur en opérant de la façon suivante : On place dans une capsule 60 gr. de $\text{Fe}(\text{CAz})^6\text{K}^4$ pulvérisé et l'on y ajoute 150 gr. d' AzO^3H conc. ($d = 1.42$) mélangé de 100 cc. d'eau. Quand l'effervescence a cessé, on évapore au B.-M. jusqu'à ce que le volume du liquide primitif soit réduit de $1/2$, et qu'une prise d'essai donne avec FeSO^4 un précipité vert. Par refroidissement, il se dépose AzO^3K ; on décante, on neutralise par le CO^3Na^2 sec, on filtre et l'on évapore la liqueur rouge au B.-M. Le nitroprussiate se dépose sous forme d'aig. rhombiques rouges qu'on lave avec un peu d'eau et qu'on fait recristalliser dans l'eau chaude. Le rendement en nitroprussiate est de 25-28 0/0. Le nitroprussiate de sodium $\text{Na}^2\text{Fe}(\text{AzO})(\text{CAz})^5 + 2\text{H}^2\text{O}$, ne fond pas. Il noircit en perdant H^2O lorsqu'on le chauffe fortement. Il est soluble dans l'eau bouillante, mais peu soluble dans l'eau froide. Ses solutions aqueuses additionnées d'un peu de NaOH caustique, donnent avec CH^2O une coloration ambrée ; avec $\text{CH}^3.\text{CHO}$, une coloration rouge sang qui vire bientôt au rouge noirâtre et au violet ; avec l'acétone une coloration rouge sang qui passe au rouge orangé ; avec $(\text{C}^6\text{H}^5).\text{CHO}$, pas de coloration. P. FREUNDLER.

Sur les réactions colorées que donnent les acides nitrique et chlorique avec certains composés aromatiques ; E. C. WOOD-RUFF (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 156; 12.3.97). — L'auteur a étudié les colorations qu'on obtient en introduisant de petites quantités d'iodates, de bromates, de chlorates, de nitrates, etc., dans l'acide sulfurique concentré renfermant en solution un composé aromatique tel que le phénol, le crésol, l'acide salicylique, les toluidines, etc. L'expérience s'effectue en général de la façon suivante : On prépare le réactif en dissolvant 2 gr. de composé aro-

47

SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. XVIII, 1897. — Trav. étrang.

matique dans 100 cc. de SO^4H^2 concentré; 1 cc. de ce réactif est introduit dans un tube à essai avec une goutte du sel à analyser. On note la coloration puis on sursature par un alcali et enfin on étend d'eau, en étudiant chaque fois le changement de coloration qui se produit. Les réactifs employés par l'auteur sont les suivants :

Phénol, pyrocatechine, résorcine, hydroquinone, pyrogallol, *m*-crésol, orcine, acide salicylique, acide gallique, α -naphтол, alizarine, aniline, diméthylaniline, acétanilide, diphénylamine, *o*-toluidine, *p*-toluidine, diaminophénol *p*-amido-*m*-crésol, α -naphthylamine.

Le mémoire original renferme une série de tableaux dans lesquels se trouve détaillée l'action de chacun de ces composés sur les sels minéraux mentionnés plus haut. Les colorations données par les nitrates et les chlorates sont sensiblement les mêmes.

Pour les réactions des autres acides on se reportera au mémoire original. Lorsqu'on a affaire à un mélange de chlorate et de nitrate, le premier sel masque complètement les réactions du second. Pour dévoiler la présence de AzO^2H , on procédera de la façon suivante : On traite le mélange par quelques gouttes de SO^4H^2 additionné d'HCl et l'on chauffe à l'ébullition jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de HCl ne produise plus de coloration brune. On décèle ensuite AzO^2H au moyen du phénol. On peut aussi évaporer la solution des deux sels, reprendre le résidu par une quantité d'eau insuffisante pour dissoudre les chlorates et mettre AzO^2H en évidence au moyen de la diméthylaniline.

P. FREUNDLER

Sur une méthode de dosage du fer dans le sang destinée à la clinique ; A. FOLLER (*Mon. f. Ch.*, t. 47, p. 677). — Ce qui rend ce dosage délicat, c'est la nécessité d'opérer sur une très petite quantité de sang et la très faible proportion de fer que l'on rencontre dans ce liquide.

L'auteur a cherché d'abord une méthode permettant de doser le fer dans 3 à 5 grammes de sang. Il dessèche le sang au B. M., puis le calcine modérément et le traite dans le creuset par AzO^2H fumant à plusieurs reprises. Les cendres dans lesquelles le fer se trouve à l'état de peroxyde sont fondues avec un peu de bisulfate et l'on reprend le tout par quelques c. c. d'eau ; on ramène tout le fer à l'état ferreux par l'addition d'une très petite quantité de zinc, puis on dose le fer avec une solution centinormale de permanganate.

En opérant avec la même quantité de sang, l'auteur a pu doser le fer par voie pondérale en le précipitant à l'aide de nitroso- β -

naphtol en solution acétique. Le *nitroso-β-naphtolate ferrique* est insoluble dans l'acide acétique à 50 0/0, c'est un précipité lourd qui se décante et se lave très bien. Les résultats des deux méthodes sont absolument concordants.

Ces deux méthodes, quoique d'emploi assez rapide et n'employant qu'une petite quantité de sang, en exigent encore trop pour l'usage clinique, où il faut pouvoir se contenter de la quantité de sang provenant d'une piqûre au bout du doigt.

L'auteur a donc employé une pipette de 50 millimètres cubes (0^{cc},05) et a pu doser le fer dans cette goutte de sang. Il répète le même procédé d'incinération, mais le fer est ensuite transformé en sulfocyanate et dosé colorimétriquement. Le tableau comparatif des résultats de cette méthode avec ceux des deux autres montre qu'elle est très suffisante pour le but qu'elle se propose.

Pour ces résultats analytiques et les nombreuses précautions indiquées par l'auteur, on fera bien de se reporter au mémoire original.

L. BOUVEAULT.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les acides δ-cétoniques; D. VORLAENDER et A. KNETZSCH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 294, p. 317-335). — *Ether acrylique et éther acétylacétique*. — La réaction entre ces composés ne donne pas un dérivé hydorrésorcylique, mais un dérivé d'addition qui est iden-

tique avec l'éther α-acétylglutarique $\text{CO}^2\text{R}-\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}^3$
 $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{R}$ qui dis-

tille à 174-177° et qui est dédoublé par la saponification en acides acétique et glutarique. L'ébullition avec HCl le dédouble en CO^2 et acide γ-acétylbutyrique (oxime fusible à 103-104). L'anhy-

dride acétique transforme celui-ci en anhydride $\text{CH}^2 \begin{cases} \text{CH}=\text{C} \cdot \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3-\text{CO} \end{cases} \text{O}$,

liquide incolore distillant à 194-195°. L'amide



cristallise dans le chloroforme et F. à 114°. La *p.-toluide* $\text{CH}^3\text{CO}(\text{CH}^2)^3\text{COAzH}^2$ crist. en lamelles brillantes, F. à 123°.

Dédoublément de l'acide phénylhydorrésorcylique. Acide acétonyl-benzylmalonique $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH-CH}(\text{CO}^2\text{H})^2$
 $\text{CH}^2\text{-CO-CH}^3$. — C'est le produit

de dédoublement de de l'acide phénylhydorrésorcylique sous l'influence de la baryte bouillante. Il est amorphe, soluble dans l'eau et dans l'éther; il fond à 115° en se dédoublant en CO^2 et acide phénylacétobutyrique; le sel de baryum peu soluble renferme $2\text{H}^2\text{O}$.

L'acide β -phényl- γ -acétobutyrique $\text{C}^6\text{H}_5\text{.CH.CH}^2\text{CO}^2\text{H}$
 $\text{CH}^3\text{.CO.CH}^3$ résulte

aussi du dédoublement de l'acide phénylhydorrésorcylique sous l'influence de HCl ou de SO^4H^2 ; il est cristallisable dans l'eau et fond à 84°. Le sel de Ba ($\text{C}^{12}\text{H}^{13}\text{O}^3$) ^2Ba est très soluble et amorphe. L'éther éthylique distille à 186-189° (pression de 20^{mm}). Cet éther est converti en phénylhydorrésorcine par digestion avec de l'éther absolu et de l'éthylate de sodium. L'oxime de l'acide phénylacétobutyrique crist. en tables; F. à 127°. — L'anhydride phénylacétobutyrique est une huile distillant à 177-180° (33^{mm}).

L'amide $\text{C}^6\text{H}_5\text{.CH} \begin{cases} \text{CH}^2\text{.CO.CH}^3 \\ \text{CH}^2\text{.COAzH}^2 \end{cases}$ ou $\text{C}^6\text{H}_5\text{.CH} \begin{cases} \text{CH}^2\text{.C(OH)CH}^3 \\ \text{CH}^2\text{-CO} \end{cases} \begin{matrix} > \text{AzH} \\ > \text{AzH} \end{matrix}$

crist. dans l'eau en petites tables avec 1 mol. H^2O , solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. F. vers 128°, mais maintenue longtemps à 90-100°, elle perd de l'eau et se transforme en amidanhydride $\text{C}^{12}\text{H}^{13}\text{OAz}$ soluble dans l'alcool et dans l'éther; l'eau bouillante l'abandonne en aig. dentelées; F. à 137°. On obtient le même produit en chauffant à 150° l'éther avec de l'ammoniaque alcoolique. L'action de AzO^2Na sur cet anhydride, comme sur l'amide, fournit des aig. blanches F. à 188°, paraissant avoir pour composition $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^3\text{Az}^2$. — L'anhydride phénylacétobutyrique s'unit à la méthylamine et à l'aniline.

La méthylamide $\text{C}^6\text{H}_5\text{.CH} \begin{cases} \text{CH}^2\text{CO.CH}^3 \\ \text{CH}^2\text{-CO-AzHCH}^3 \end{cases}$ soluble dans l'éther, l'alcool, l'eau bouillante, est fusible à 113°. Dissoute dans un excès de méthylamine elle donne par évaporation de longues aig. paraissant renfermer $20\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{O}^2\text{Az} + \text{AzH}^2\text{CH}^3 + \text{H}^2\text{O}$. L'anilide est en lamelles fusibles à 135°. — L'acide phénylacétobutyrique est converti par l'amalgame de sodium en lactone- β -phényl- δ -oxyca-

proïque $\text{C}^6\text{H}_5\text{.CH} \begin{cases} \text{CH}^2\text{CO} \\ > \text{O} \\ \text{CH}^2\text{CH-CH}^3 \end{cases}$ qui distille dans le vide (20^{mm}) à

190-192° (194° d'après Stollé; à 271° d'après Michael et Freer. l'oxyacide paraît offrir une certaine stabilité en dissolution.

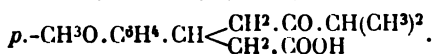
Dédoublément de l'acide anisylrésorcylique. Acide β-anisyl-γ-acétobutyrique $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$. — Il cristallise dans l'eau bouillante en houppes fusibles à 104°. Son *oxime* fond à 169°.

Acide β-phényl-γ-benzoylbutyrique $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$. —

Il se produit par l'action de la *benzénylacétophénone* sur l'éther malonique sodé, puis saponification par la potasse et action de la chaleur sur l'*acide dicarboné* d'abord formé, acide qui fond à 144°. L'acide monocarboné cristallise dans l'acide acétique en prismes fusibles à 155-156°, très peu solubles dans l'eau.

Son *oxime* fond à 144-146°. L'*anhydride* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} > \text{O} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$,

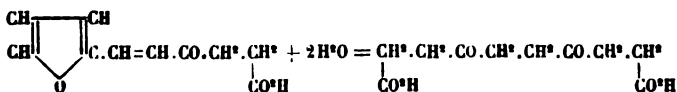
obtenu par l'action de l'anhydride acétique, cristallise en aiguilles radiées. — *Acide anisyl-isobutyryl-butyrique*



— La *cétone méthylisopropylique* donne avec l'aldéhyde anisique en présence de soude, la *cétone anisalméthylisopropylique*, fusible à 28° et distillant à 217-219° dans le vide. La réaction de cette *cétone* sur l'éther malonique sodé, fournit en présence d'éther absolu l'acide anisylisobutyryl-butyrique; après saponification par la potasse et décomposition de l'acide dicarboné d'abord formé. L'acide monocarboné cristallise dans l'eau ou dans l'acide acétique et fond à 118°. Si l'on remplace l'éther par l'alcool absolu on obtient une quantité notable d'*acide p-méthoxycinnamique*, fusible à 171°. L'amide de l'acide en question cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles fusibles à 158-159°.

ED. WILLM.

Sur l'*acide dilévulique normal* ou 4.7-décandione-dioïque; E. A. KEHRER et E. HOLFACKER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 294, p. 165-182; 23.1.97). — Par la fixation de $2\text{H}_2\text{O}$ ou de $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sur l'acide furfuracrylique, M. Markwald a obtenu l'acide propionyl-dicarbonique ou son éther [*Bull.* (2), t. 49, p. 824]. Les auteurs ont recherché si ce procédé ne pouvait pas être généralisé et étendu à l'obtention d'acides polycétoniques. Ils ont, en conséquence, soumis à la même réaction l'acide furfural-lévulique [voir *Bull.* (3) t. t. 10, p. 631], afin d'obtenir l'*acide dilévulique*



La préparation de l'éther par le procédé Markwald donnant de mauvais résultats, les auteurs ont préparé directement l'acide. On chauffe pendant deux heures, dans un appareil à reflux, 10 grammes d'acide δ -furfural-lévulique avec 20 grammes d'alcool et 15 grammes HCl concentré; la masse devenue noire, est ensuite évaporée à sec, avec nouvelle addition de HCl; on reprend le résidu par l'eau et on évapore la solution aqueuse filtrée; le résidu qui se sépare retient de l'éther non saponifié qu'on décompose à son tour par HCl.

L'acide dilévulique normal fond à 156-157° et ne peut être distillé; il cristallise dans l'eau en lamelles brillantes, presque insolubles dans l'éther, le chloroforme, etc., peu solubles à froid dans l'alcool et dans l'acétone. Il réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal. Le sel $C^{10}H^{12}O^6(AzH^4)^2$ est cristallisé; le sel de K est en lamelles. Le sel de Ca $C^{10}H^{12}O^6Ca.2H^2O$ cristallise en aiguilles; le sel acide de Ca est cristallisable et anhydre. Le sel de Ba(+1H²O) et celui de Zn sont cristallins; le sel de Ag est amorphe. L'éther $C^{10}H^{12}O^6(CH^3)^2$ cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 98°; il a une saveur amère. La diphénylhydrazone de l'acide $C^{22}H^{26}O^4Az^4$ est une poudre cristalline jaune, soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu dans le benzène. La diphénylhydrazone de l'éther éthylique est une poudre cristalline peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther, fusible à 104-105°. Ces composés sont peu stables. La diphénylhydrazone de l'éther méthylique est en lamelles fusibles à 105°. Le dioxime de l'acide $C^{10}H^{16}O^6Az^2$ cristallise en prismes fusibles à 164-165° en se décomposant, solubles dans l'eau chaude, insolubles dans l'eau froide, très peu solubles à chaud dans l'alcool, l'éther, le benzène.

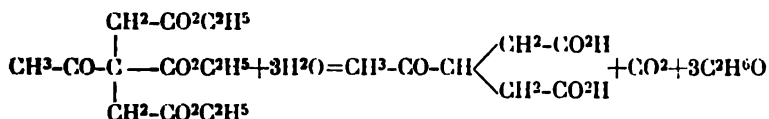
L'oxime de l'éther éthylique $C^{14}H^{24}O^6Az^2$ cristallise dans l'eau en petites aiguilles fusibles à 129-130°. Celle de l'éther méthylique fond à 108-109° et cristallise en prismes.

Oxydé par l'acide azotique de 1.3 de densité, l'acide dilévulique fournit surtout de l'acide succinique, un peu d'acide oxalique, de l'acide formique, mais pas d'acide acétique. L'acide chromique donne les mêmes produits d'oxydation. Les agents réducteurs sont à peu près sans action. Il en est de même de l'anhydride acétique et du chlorure d'acétyle bouillant.

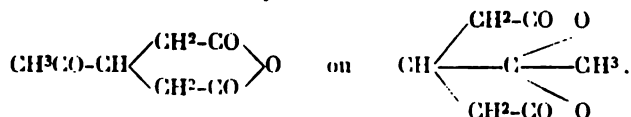
ED. WILLM.

Recherches sur les acides cétoniques. Acide β -acétoglutarique; W. O. EMERY (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 295, 94 à 126; 16.2.97). — Les éthers du type acétylacétique se dédoublant par ébullition avec un acide minéral en alcool CO² et acétone ou dérivé céto-

nique, l'éther acéto tricarballylique (*Ber.*, t. 23, p. 3755) devrait fournir l'acide β -acétoglutarique



mais on obtient ainsi un *anhydride*



Cette dernière formule qu'admet l'auteur est celle d'une dilactone (*cétodilactone*) d'un dioxyacide $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})^2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CO}^2\text{H})^2$. Cette dilactone, métamère de la dilactone de l'acide acétone-diacétique, se transforme lentement en acide β -acétoglutarique par ébullition avec l'eau, acide qui, inversement, se transforme en dilactone sous l'influence de HCl. Après avoir passé en revue les réactions de cette *cétodilactone*, l'auteur décrit les combinaisons obtenues.

La *cétodilactone* se dissout après dix minutes dans l'eau à 100°, en tubes scellés, et s'en dépose par le refroidissement en longues aiguilles fusibles à 102°. Si l'on chauffe pendant quelques heures, elle se transforme en *acide β -acétoglutarique*, qui cristallise par évaporation à consistance sirupeuse en petites aiguilles mamelonnées, déliquescentes, fusibles vers 47-50°. Elle constitue après évaporation des produits volatils, une masse cristalline radiée, très peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool froid, distillant dans le vide (12^{mm}) à 205° sous forme d'une huile épaisse, cristallisable en aiguilles qui fondent à 101-102°. Elle est soluble dans HCl concentré et y cristallise en aiguilles qui fondent à 97°. Elle est insoluble dans CO^2Na^2 à froid.

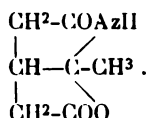
Ethers de l'acide acétylglutarique. — Ils ont été obtenus en éthérifiant par HCl la solution de la dilactone dans l'alcool chaud. L'*éther diméthylque* $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^5$ est un liquide qui distille à 144° (12^{mm}); D à 20° = 1,1441. L'*éther diéthylique* distille à 154° (11 à 12^{mm}); D à 20° = 1,0798. L'*éther monométhylque*, obtenu par la dilactone et 1 molécule de méthylate de sodium, cristallise en fines aiguilles fusibles à 93° et se dédoublant par la distillation dans le vide en dilactone et méthanol. L'éther diméthylque fournit avec la *phénylhydrazine* le composé $\text{C}^{15}\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{O}^5$, qui cristallise dans l'acide acétique aqueux en fines aiguilles fusibles à 83°.

Le β -acétoglutarate disodique $C^7H^9O^5Na^2$ est une masse cristalline; le sel monosodique $C^7H^9O^5Na$ cristallise en petits mamelons. Le sel dipotassique est déliquescent; le sel monopotassique cristallise en aiguilles déliées. Le sel de baryum est en cristaux mamelonnés renfermant 1 molécule H^2O qu'ils perdent par l'acide sulfurique. Le sel de *Sr* cristallise avec $2H^2O$; le sel de *Ca* est incristallisable; le sel de *Mg* est en cristaux mamelonnés durs. Le sel de cuivre se dépose en petits cristaux d'un bleu vert. Le sel d'argent est un précipité gélatineux soluble dans l'eau.

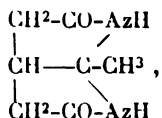
Cétodilactone et ammoniacque. — La dilactone se dissout rapidement dans l'ammoniaque alcoolique à 0° , et la solution abandonnée par exposition sur SO^4H^2 des cristaux confus, fusibles à 140° ; à $141-142^\circ$ après cristallisation dans l'alcool éthéré (immédiatement après leur préparation, ils fondent à 120° ; le point de fusion s'élève de 20° après quelques heures). Le même corps se forme avec l'ammoniaque aqueuse. Sa composition $C^7H^{14}Az^2O^4$ en fait le sel d'ammonium de l'acide β -acétoglutaramique



Sa solution aqueuse ne précipite pas les sels métalliques. Chauffé à $150-160^\circ$, il se transforme en diimide; l'acide acétique à 50 centièmes le transforme en cétolactonimide acétoglutarique $C^7H^9AzO^3$, à laquelle l'auteur assigne la constitution



Cette cétolactonimide cristallise dans l'eau ou dans le méthanol chaud en prismes ou en cristaux très réfringents, fusibles à $144-145^\circ$, peu solubles dans l'éther; la solution aqueuse est acide. Elle donne avec la *phénylhydrazine*, à 130° , le composé $C^{13}H^{15}Az^2O^2$, cristallise en octaèdres microscopiques, fusibles à $228-229^\circ$, assez solubles dans l'eau, à peine dans l'éther et dans le méthanol. En traitant la cétodilactone à chaud par l'ammoniaque alcoolique, on obtient la cétodiimide-acétoglutarique $C^7H^{10}Az^2O^2$, soit



qu'on obtient aussi en chauffant l'acétoglutarate d'ammonium à

150-160° ou la lactonimide dans un courant de gaz ammoniac. Elle est assez soluble dans l'eau, peu dans l'alcool froid, plus à chaud, soluble dans l'acide acétique, insoluble dans l'éther. Cristallisée dans l'eau ou dans l'alcool, elle fond à 275° en se colorant. Chauffée à 150-160° avec de l'anhydride acétique, elle fournit un *dérivé monoacétylé* $C^9H^{12}Az^2O^3$, qui cristallise dans le benzène en petites lamelles blanches fusibles à 142-144°, solubles dans l'eau, peu dans l'alcool et dans le benzène froid.

Cétodilactone et aniline : *Cétolactonanile* $C^{13}H^{13}AzO^3$. — Cette combinaison, qui correspond à la lactonimide, se forme même avec un excès d'aniline, en solution alcoolique, ou à molécules égales à 100° sans dissolvant. Elle cristallise dans un mélange d'éther et l'éther acétique en lamelles incolores fusibles à 154°. Elle est soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone, l'eau chaude. Elle se dissout dans SO^4H^2 , d'où l'eau la précipite inaltérée. Chauffée en tubes scellés avec de l'ammoniaque alcoolique, elle fournit la *cétoanilimide* $C^5H^6(CO)^2(AzH)(AzC^6H^5)$ en petits cristaux fusibles à 307°.5. — La *cétodilactone-o-toluide*, obtenue avec l'o.-toluidine, est en lames microscopiques ou en aiguilles mamelonnées fusibles à 138°. — La *cétodilactone-p-toluide* est en lamelles incolores fusibles à 135°. — En chauffant la p.-toluide à 100° avec AzH^3 alcoolique et évaporant, on obtient une masse cristalline de *céto-p-toluidimide* $C^{14}H^{16}Az^2O^3$, qui cristallise dans le méthanol en prismes microscopiques, fusibles à 189°. — La *cétodilactone- α -naphthalide* $C^{17}H^{15}AzO^3$, qui se forme par l' α -naphtylamine et la dilactone à 110°, est en prismes microscopiques qui fondent à 153°. La *β -naphthalide* est en lamelles fusibles à 186°.

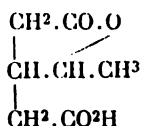
Anhydride cétohisphénylhydrazidique $C^5H^6(CO)^2(Az^2HC^6H^5)^2$. — Se forme par l'action de la phénylhydrazine (2 mol.) sur la céto dilactone (1 mol.) à 100° ou à froid, après quelques semaines, en solution acétique. Cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles fusibles à 222-223°. Chauffé à 100° avec un excès d'anhydride acétique, il fournit le dérivé *diacétylé* $C^{23}H^{24}Az^4O^4$, fines aiguilles fusibles à 243°. En remplaçant la phénylhydrazine par l'*éthylphénylhydrazine*, on obtient avec la céto dilactone à 160° la *cétolactone- α -éthylphénylhydrazide anhydre*



composé cristallin insoluble dans l'éther, peu soluble dans le méthanol bouillant, soluble dans le chloroforme, fusible à 195°.

La céto dilactone, ainsi que l'acide β -acétoglutarique, est réduite

par l'amalgame de sodium, et l'on obtient un *acide hydroxydibonique* ou plutôt l'*acide lactonique*



qui, mis en liberté par HCl et séparé de NaCl par dissolution dans l'éther, cristallise dans ce liquide, par évaporation, en aiguilles fusibles à 76° et distillables à 225° dans le vide (20^{mm}) ; le produit distillé fond à 78-79°. Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme. Le sel $\text{C}^7\text{H}^9\text{O}^4\text{Ag}$ cristallise en aiguilles microscopiques. L'*acide iodhydrique* transforme la cétodilactone en *acide β-éthylglutarique* $\text{C}^5\text{H}^5.\text{CH} < \begin{array}{l} \text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H} \\ \text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H} \end{array}$. La réduction a lieu à 175° en présence de phosphore rouge. Cet acide cristallise dans l'eau en prismes fusibles à 73°. Il est sans doute identique avec l'acide obtenu par l'aldéhyde propionique et l'acide malonique et fusible à 67° [Komnenos, *Bull.* (2), t. 40, p. 472].

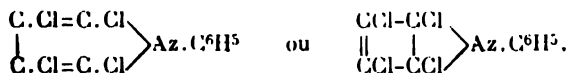
ED. WILLM.

Sur les deux méthylmannosides optiquement isomériques; E. FISCHER et L. BEENSCH (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2927 ; 11, 1, 97). — On sait que HCl fort, en solution dans l'alcool méthylique, transforme le *d*-mannose en méthylmannoside (*D. ch. G.*, t. 26, p. 2401). — Alberda van Ekenstein (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 223) a obtenu le même corps à l'état cristallisé. Il est beaucoup plus simple d'opérer avec de l'ac. très dilué, et cette méthode a conduit les auteurs à obtenir à volonté les deux combinaisons actives ou leur combinaison racémique. — *Méthylmannoside-d*. 50 gr. de sirop de mannose obtenu en partant de la phénylhydrazone par le procédé de Herzfeld, et ne renfermant pas plus de 5 gr. d'eau, sont additionnés de 500 gr. d'alcool méthylique sec, exempt d'acétone, renfermant 0,25 0/0 HCl. On agite et on chauffe à 90-100°, en vase clos, pendant 40 à 50 heures. Par le refroidissement, la liqueur laisse déposer des aig. incolores de mannoside, dont la quantité s'élève à 26 gr. au bout de 12 heures, et qu'on purifie par cristallisation dans 10 fois leur poids d'alcool chaud à 96 0/0. Les eaux-mères, débarrassées d'HCl par agitation avec CO^2Ag^2 , en fournissent encore 5 gr. à l'état de pureté; les dernières eaux-mères fournissent un sirop réducteur dont on n'a pu isoler l'isomère que la théorie permet de prévoir. Le méthylmannoside-*d*

Fond à 190-191° (193-194° corr.); $D = 1,473$. A 20°, $[\alpha]_D = +79,2$. 100 gr. d'eau à 15° en dissolvent 30^{gr}, 7. Chauffé pendant une heure avec 20 fois son poids d'HCl à 5 0/0, le mannoside fournit le sucre primitif. — *Méthylmannoside-l*. Avec le *l*-mannose, on obtient de la même manière un corps présentant le même point de fusion que le précédent et la même forme crist. A 20°, $[\alpha]_D = +79,4$. — *Méthylmannoside racémique*. Une solution aqueuse inactive, qui renferme des poids égaux des deux isomères optiques, les laisse déposer tous les deux séparés, à l'état crist. lorsque la température est comprise entre 8° et 2°. Si la crist. se fait au-dessus de 15°, on obtient des lamelles quadrangulaires, F. à 165-166° (166,5-167,5 corr.); $D = 1,443$. Ces crist. sont tout à fait différents de ceux des combinaisons actives et doivent être considérés comme constitués par le méthylmannoside racémique. La séparation de deux isomères actifs, renfermés dans une solution inactive, par un abaissement de la température de crist., a déjà été observée par Scacchi et Wyrnboff pour le racémate sodico-ammonique, ainsi que par Van't Hoff (*Zeit. physik. Ch.*, t. 1, p. 165; t. 17, p. 49) qui explique le fait par une différence dans la teneur en eau de cristallisation. Les deux méthylmannosides ne renfermant pas d'eau de cristallisation, on ne peut expliquer le fait observé qu'en admettant la formation d'une combinaison qui se dédoublerait entre 8° et 15°.

A. FERNBACH.

Action de PCl_5 sur les imides des acides bibasiques; Rich. ANSCHUTZ (*Lieb. An. Ch.*, t. 295, p. 28 à 93; 26.2.97). — ACTION DE PCl_5 SUR LE SUCCINANILE ET LE DICHLOROMALÉINANILE; **ANSCHUTZ** et **Ch. BEAVIS** (p. 29 à 43). — Dans des notes antérieures (*Bull.* (3), t. 8, p. 336, et t. 14, p. 1141) les auteurs ont montré que le produit de cette action est le chlorure de dichloromaléinanile $\text{CCl}-\text{CO} \begin{array}{l} \text{||} \\ \text{CCl}-\text{CCl} \end{array} \text{AzC}_6\text{H}_5$. Le produit, quoique distillant dans le vide à une température à peu près constante, offrait un point de fusion incertain. Cristallisé dans l'acide acétique absolu bouillant, il fond exactement à 123-124°; mais l'acide acétique n'étant pas sans action, il faut pour saisir les produits qui accompagnent ce chlorure le remplacer par l'éther de pétrole bouillant. L'eau-mère fournit alors par évaporation des cristaux cubiques fusibles à 93°, qui constituent le *phényltétrachloropyrrol*



dont la formation justifie la formule symétrique du succinanile.

Dichloromaléinanile et PCl_5 . — Le produit de la réaction en tube scellé vers 300° est une masse cristalline; il n'y a que de faibles quantités de HCl de formé. Le produit solide, débarrassé de POCl_3 et de PCl_3 par distillation, donne par cristallisation dans l'acide acétique du chlorure de dichloromaléinanile; il y a donc substitution de Cl^2 à O ; l'eau-mère acétique évaporée dans le vide sur la chaux sodée a donné des tables incolores de *tétrachloromaléinanile* $\begin{array}{c} \text{CCl}^2 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CCl}^2 \cdot \text{CO} \end{array} \text{AzC}^6\text{H}^5$ (addition de Cl^2 à $\text{CCl}-\text{CCl}$), fusible à $157-158^\circ$.

Chlorure de dichloromaléinanile et aniline. — Le produit principal est le *dichloromaléine dianile* $\begin{array}{c} \text{CCl}-\text{CO} \\ || \\ \text{CCl}-\text{C}=\text{AzC}^6\text{H}^5 \end{array}$, qui cristallise

dans l'acétone en cubes jaunes, fusibles à $186-187^\circ$. MM. Bischoff et Walden qui ont obtenu ce composé par l'action de PCl_5 sur la dianilide malique [(3), t. 12, p. 460], lui assignent la formule sym-

étrique $\begin{array}{c} \text{CCl}-\text{C}=\text{AzC}^6\text{H}^5 \\ || \\ \text{CCl}-\text{C}=\text{AzC}^6\text{H}^5 \end{array}$ qui est opposée à la formule symétrique du

succinanile; elle doit être rejetée comme la formule $\begin{array}{c} \text{CH}^2-\text{C}=\text{AzC}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{CH}^2-\text{CH}^2 \end{array}$

pour le lactam- γ -anilidobutyrique qui devrait fournir par l'action des alcalis de l'acide γ -oxybutyrique au lieu d'acide γ -anilidobutyrique.

Action de l'aniline et de la monométhylaniline sur le dichloromaléinanile. — On a fait agir 2 molécules d'aniline sur 1 de dichloromaléinaniline, en présence d'un peu de chloroforme à 100° . Le produit formé se dépose en partie à l'état cristallisé; le reste s'obtient par évaporation et cristallisation du résidu dans l'acétone.

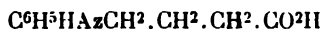
C'est l'anilido-monochloromaléinanile $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5\text{HAzC}-\text{CO} \\ || \\ \text{CCl}-\text{CO} \end{array} \text{Az} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ qui cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à $188-189^\circ$.

Le *méthylanilido-chloromaléinanile* $\text{C}^{17}\text{H}^{13}\text{ClAz}^2\text{O}^2$ obtenu de même avec la méthylaniline et le dichloromaléinanile est en cristaux fusibles à $189-190^\circ$. Les auteurs l'avaient d'abord obtenu par l'action de la méthylaniline (4 mol.) sur le dichlorure de dichloromaléinanile (1 mol.), mais seulement après lavage du produit brut avec HCl et avec de l'eau chaude; il n'est pas dans ce cas le produit immédiat de la réaction.

Réduction du chlorure de dichloromaléinanile : γ -anilidobutyro-

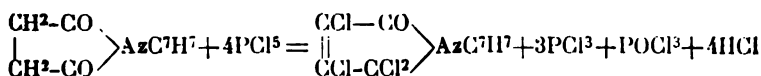
lactam $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} \text{AzC}_6\text{H}_5$. — La réduction par la poudre de zinc

et l'acide acétique ne fournit que de la succinanile. En employant l'amalgame de sodium, le résultat est différent. On place l'amalgame sous une couche d'éther dans un flacon dont le bouchon porte un tube à CaCl_2 et un tube à entonnoir; on le refroidit par un mélange de glace et de sel, puis on y fait tomber lentement une solution refroidie de chlorure de dichloromaléinanile et d'acide acétique pur dans l'éther sec. La réaction terminée, on évapore l'éther, puis on distille le résidu dans le vide. Le produit formé distille à $180\text{-}182^\circ$ (11^{mm}) et se prend en une masse cristalline. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient des aiguilles incolores fusibles à $68\text{-}69^\circ$. C'est le lactam anilidobutyrique. Il cristallise dans l'eau chaude en lamelles. Sa saponification par la baryte le transforme en *acide- γ -anilidobutyrique*



(analyse du sel d'argent et du chlorhydrate). Il est incristallisable; son chlorhydrate $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{AzO}^2\text{HCl}$, obtenu en faisant passer un courant de gaz HCl dans la solution éthérée, fond à $135,5\text{-}136^\circ,5$.

ACTION DE PCl_5 SUR LA CRÉSYL-SUCCINIMIDE; R. AUSCHUTZ et GUENTHER (p. 43 à 55). — La réaction se passe à peu près comme pour le succinanile; cependant il ne se forme pas de crésyl tétrachloropyrrol, mais un produit phosphoré comme produit accessoire. La réaction s'effectue d'abord à 80° et s'achève à 120° . Elle a lieu d'après l'équation



Le chlorure de dichloromaléine-crésylimide produit est soluble dans le chloroforme, le benzène, l'acétone, peu dans l'éther qui l'abandonne en cristaux volumineux et transparents, fusibles à 156° . Ce sont des tables minces du type clinorhombique (mesures de M. Hartmann). Il distille à 205° dans le vide (13^{mm}).

Le composé phosphoré qui accompagne ce dichlorure a pour composition $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{AzPO}^2$. Il reste dans les eaux-mères et cristallise dans l'acétone chaude en cristaux incolores fusibles à 237° .

L'ébullition prolongée avec l'eau le transforme en petites aiguilles décomposables par la chaleur, sans fondre et renfermant 0/0 :

C 45.5; H 4.5; Cl 20.4; P 8.90; Az 4.11.

Dichloromaléine-p.-crésylimide $\begin{array}{c} \text{CCl-CO} \\ \parallel \\ \text{CCl-CO} \end{array} > \text{AzC}^7\text{H}^7$. — Se forme

par une ébullition prolongée du dichlorure avec l'eau ou plutôt, à cause de son insolubilité, avec de l'alcool faible. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles soyeuses fusibles à 193°. Traitée par l'aniline, elle donne l'*anilido-chloromaléine-crésylimide* par substitution de $\text{C}^6\text{H}^5\text{HAz}$ à Cl, composé qui cristallise dans l'acétone en lamelles fusibles à 40°. La pipéridine donne de même la *pipéridochloromaléine-p.-crésylimide* $(\text{C}^4\text{H}_9\text{N})_2\text{Cl}(\text{AzC}^7\text{H}^{10})\text{AzC}^7\text{H}^7$, lamelles jaunes, fusibles à 130°.

Action des alcools sur le dichlorure. — Le méthanol chaud transforme le dichlorure en *éther diméthylque* $\begin{array}{c} \text{CCl-CO} \\ \parallel \\ \text{CCl-C-(OCH}_3)_2 \end{array} > \text{AzC}^7\text{H}^7$;

l'ébullition doit être de courte durée sans quoi il y a saponification par les 2HCl mis en liberté. L'éther diméthylque fond à 98°. — L'éther diéthylique obtenu de même fond à 88° et cristallise en tables limpides du type clinorhombique (mesures de M. Hartmann).

L'aniline agit sur le dichlorure en solution chloroformique froide pour donner la *dichloromaléine-p.-crésyl-phényldiimide* $\begin{array}{c} \text{CCl-CO} \\ \parallel \\ \text{CCl-C-AzC}^6\text{H}^5 \end{array}$

qui se dépose de la solution chloroformique, après le chlorhydrate d'aniline, en lamelles jaunes ou en aiguilles fusibles à 141°. La *di-p.-crésylimide*, obtenue avec la p.-toluidine, fond à 161° et cristallise dans l'acétone en aiguilles jaunes. La *dichloro-*

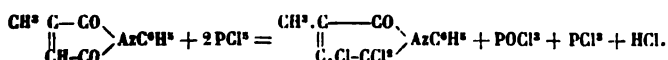
maléine-p.-crésylimido-dipipéridide $\begin{array}{c} \text{CCl-CO} \\ \parallel \\ \text{CCl-C-(AzC}^7\text{H}^{10})_2 \end{array} > \text{AzC}^7\text{H}^7$, obtenue

par l'action de la pipéridine sur le dichlorure en solution benzénique à 100° cristallise (dans l'acétone) en tables clinorhombiques transparentes fusibles à 107°.

La réduction du dichlorure crésylimidique effectuée comme celle du dichlorure phénylique fournit le γ -*p.-toluidobutyrolactam* $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{-CH}_2 \end{array} > \text{AzC}^7\text{H}^7$ qui cristallise dans l'eau en petites aiguilles fusibles à 82° et que la baryte transforme en γ -*-toluidobutyrate de*

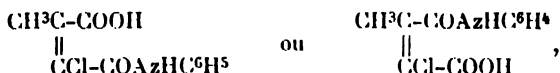
Baryum, lamelles blanches très solubles. Le sel $C^{11}H^{14}AzO^3Ag$ est un précipité peu soluble.

ACTION DE PCl^5 SUR LE CITRACONANILE; R. ANSCHUTZ et Jul. MEYERFELD (p. 56 à 66). — La réaction a lieu d'après l'équation :



Elle a lieu à la température de fusion du citraconanile. Après avoir distillé $POCl^3$ et PCl^3 dans le vide, on fait cristalliser le *dichlorure de chlorocitraconanile* dans un mélange d'éther de pétrole et de tétrachlorure de carbone qui l'abandonne en aiguilles généralement groupées en mamelons; dans l'éther, il cristallise en prismes. Il se décompose par la distillation dans le vide. L'eau bouillante le transforme en *chlorocitraconanile* qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 135° et qui distille à 190° dans le vide (19^{mm}).

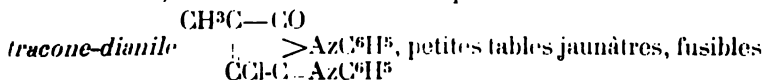
Saponifié par la baryte à $50-60^\circ$, le citraconanile fournit l'*acide chlorocitraconanilique*



qu'on obtient aussi par l'action de l'aniline sur l'anhydride chlorocitraconique en solution étherée. Il cristallise dans l'éther en agrégats sphéroïdaux et se transforme facilement en anile.

Le citraconanile en solution alcoolique donne avec l'aniline, l'*anilidocitraconanile* $\begin{array}{c} CH^3 \cdot C-CO \\ || \quad | \\ C^6H^5HAz \cdot C-CO \end{array} > AzC^6H^5$ qui cristallise en petites tables jaunes, fusibles à 157° .

Action des bases sur le chlorure de chlorocitraconanile. — Avec l'aniline, en solution chloroformique, on obtient le *chlorocitracone-dianile*



à 125° . — Avec AzH^3 dissous dans l'alcool absolu, on obtient la *chlorocitraconanilimide* (AzH remplaçant O), petites aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 116° ; traité par l'eau bouillante il régénère le chlorocitraconanile.

Action des alcools et phénols sur le dichlorure. — L'alcool méthylique donne naissance à un composé $C^{12}H^{12}AzO^3Cl$, cristaux volumineux, tricliniques, fondant à 114° . Ce corps a sans doute

pour constitution
$$\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{C} - \text{CO} \\ || \\ \text{CCl} - \text{C}(\text{OH})(\text{OCH}^3) \end{array} > \text{AzC}^6\text{H}^5.$$
 Les alcools éthylique et

benzylique agissent différemment en donnant du chlorure d'éthyle, ou de benzyle, et du chlorocitraconanile. — Le *phénol* donne l'éther diphenylique $\text{C}^{23}\text{H}^{18}\text{ClAzO}^3$, lamelles fusibles à 125°.

Réduction du dichlorure. — La réduction effectuée comme celle du dichlorure de dichloromaléinanile conduit à un composé non saturé, le *lactam- α -méthyl- γ -anilidocrotonique* ou *γ -anilidotiglique*

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{C} - \text{CO} \\ || \\ \text{HC} - \text{CH}^2 \end{array} > \text{AzC}^6\text{H}^5,$$
 soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme

et cristallisant dans l'eau chaude en fines aiguilles. Son dédoublement par la baryte est peu net et ne fournit qu'une petite quantité

d'acide *α -méthyl- γ -anilidocrotonique*
$$\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{C} - \text{CO}^2\text{H} \\ || \\ \text{HC} - \text{CH}^2\text{AzHC}^6\text{H}^5 \end{array}$$

ACTION DE PCl^5 SUR LE DIMÉTHYLSUCCINANILE ASYM., LA DICHLOROMALÉINIMIDE ET LA SUCCINIMIDE; R. **ANSCHUTZ** et G. **SCHROETER** (p. 67-93). — La transformation du succéinanile en chlorure de dichloromaléinimide par PCl^5 s'explique d'après MM. Anschutz et Beavis, en admettant la production de sept produits intermédiaires.

Le cinquième de ces produits serait
$$\begin{array}{c} \text{CH}^2 - \text{CO} \\ | \\ \text{CCl}^2 - \text{CCl}^2 \end{array} > \text{AzC}^6\text{H}^5$$
 qui, en

perdant HCl doit donner le chlorure monochloré
$$\begin{array}{c} \text{CH} \\ || \\ \text{CCl} - \end{array}$$
, comme

sixième produit. Avec le diméthylsuccéinanile, la réaction doit s'arrêter au cinquième produit
$$\begin{array}{c} (\text{CH}^3)^2\text{C} - \text{CO} \\ | \\ \text{CCl}^2 - \text{CCl}^2 \end{array} > \text{AzC}^6\text{H}^5.$$
 C'est en

effet ce qui a lieu. La réaction a lieu entre 1 molécule de diméthylsuccéinanile et 3PCl^5 , vers 60-70°. Le produit $\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{Cl}^4\text{AzO}$, privé par distillation dans le vide de POCl^3 et de PCl^3 , cristallise dans l'éther de pétrole en tables orthorhombiques fusibles à 86,5-87°; il distille dans le vide (9^{mm}) à 191-192°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, le chloroforme, etc. Il est transformé dans ses solutions non exemptes d'eau en *diméthyldichlorosuccéinanile* asym.

$$\begin{array}{c} (\text{CH}^3)^2\text{C} - \text{CO} \\ | \\ \text{Cl}^2\text{C} - \text{CH} \end{array} > \text{AzC}^6\text{H}^5;$$
 cette transformation a même lieu par l'ac-

tion d'alcool absolu sur la solution dans CCl^4 . Ce diméthyldichlorosuccéinanile est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool chaud et cristallise en aiguilles radiées fusibles à 114°.

il distille à 179-180° dans le vide (10,5^{mm}). Il n'est pas modifié par la baryte ni par HCl; la potasse le décompose mais sans réaction nette. — Le *phénol* donne avec le dichlorure dichloré le *diméthyl-dichlorosuccinanile diphenylique asym.* C²⁴H²¹Cl²AzO². On fait agir le *phénol* sec à 120-125° sur le dichlorure dichloré dissous dans le xylène. Après distillation du dissolvant on fait cristalliser le produit dans le benzène; les cristaux fondent à 156-157°. — L'action

de l'aniline fournit le dianile

$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CO} \\ | \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}=\text{AzC}^6\text{H}_5 \end{array}$$

qui cristallise dans

l'acétone en rosettes d'aiguilles fusibles à 129°.

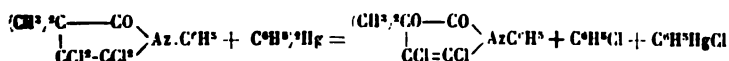
La réduction du dichlorure de diméthyl-dichlorosuccinanile par l'amalgame de sodium ne fournit pas le lactam de l'acide α -diméthylanilidobutyrique, mais le lactam de l'acide α -diméthyl- β - γ -dichloro-

ro- γ -anilidocrotonique

$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CO} \\ | \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{array} \text{AzC}^6\text{H}_5.$$

En opérant comme

pour la réduction du chlorure de dichloromaléinanile, la réaction s'accomplit en huit jours; le résidu de la solution étherée filtrée cristallise dans le xylène; le produit cristallisé fond à 99°. Le même produit prend naissance dans l'action du mercure diphenylique :



Cette lactone régénère le dichlorure dichloré par l'action de PCl⁵ qui est ramené à l'état de PCl³. Elle est insoluble dans l'eau, néanmoins l'humidité la décompose avec séparation de HCl et

formation de *diméthylchlorosuccinanile*

$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CO} \\ | \\ \text{CHCl}-\text{CO} \end{array} \text{AzC}^6\text{H}_5$$

qui cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à 163°.

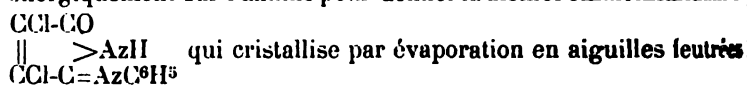
Dichloromaléinimide et PCl⁵ : Dichlorure

$$\begin{array}{c} \text{CCl}-\text{CO} \\ || \\ \text{CCl}-\text{CCl} \end{array} \text{AzH}.$$

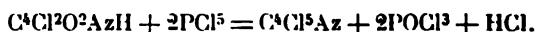
La réaction s'effectue en tubes scellés, vers 160° entre molécules égales et donne le dichlorure dichloré accompagné de POCl³ dont on se débarrasse par l'éther de pétrole. Le résidu cristallin repris par le benzène sec fournit par évaporation des prismes de dichlorure fusibles à 147-148°. Il cristallise de même dans l'éther. Ce corps est très sensible à l'humidité qui le transforme en dichloromaléinimide. Les alcools agissent de même. Le *phénol* fournit l'éther diphenylique C¹⁶H¹⁴Cl²AzO³ par substitution de (OC⁶H⁵)² à Cl²; cet éther cristallise en petites aiguilles fusibles à 170°.

Le chlorure de dichloromaléinimide en solution étherée réagit

énergiquement sur l'aniline pour donner la *dichloromaléinimide*



$\text{CCl}-\text{C}=\text{AzC}^6\text{H}^5$
jaunes insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool chaud et dans l'acide acétique. Il fond à 151-152°. Les alcalis le dissolvent sans altération. — L'action de 2 molécules PCl^5 sur le dichloromaléinimide fournit le *pentachloropyrrol* $\text{C}^4\text{Cl}^5\text{Az}$:



Ce perchloropyrrol est un liquide jaune à odeur très irritante, distillant à 90°,5 sous la pression de 10^{mm}. Insoluble dans l'eau froide, il se dissout à l'ébullition en se transformant en dichloromaléinimide qui cristallise par le refroidissement. Sa constitution

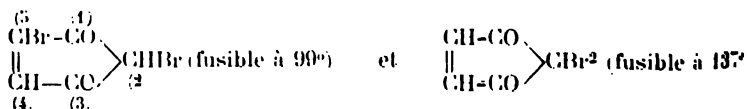
doit être représentée par $\begin{array}{c} \text{CCl}-\text{CCl} \\ || \\ \text{CCl}-\text{CCl} \end{array} \text{Az}$. Sa réduction par l'amal-

game de sodium en présence d'acide acétique et d'éther absolu conduit au *tétrachloropyrrol* $\text{C}^4\text{Cl}^4\text{AzH}$.

Action de PCl^5 sur la succinimide. — Elle doit conduire aux mêmes produits que la maléinimide. M. Bernthsen qui a étudié cette réaction a obtenu un produit chloré fusible à 145-148°, qu'il n'a pas analysé. Les auteurs ont également obtenu ce composé, qui est le chlorure de dichloromaléinimide, ainsi que du pentachloropyrrol.

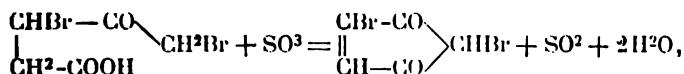
ED. WILLM.

Dérivés du pentaméthylène et du R. pentène; L. WOLFF (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 294, p. 183 à 205; 23.1.97). — L'acide 53 dibromolévulique est décomposé par l'eau en donnant de l'acide glyoxylpropionique et du diacétyle [*Bull.*, (3), t. 5, p. 986]; il se comporte donc comme un mélange d'acides dibromés 33 et 35. Y a-t-il transposition moléculaire ou production momentanée de dérivé triméthylénique, c'est ce que l'auteur n'a pas établi. Les recherches actuelles sont intéressantes en ce qu'elles fournissent un nouveau mode de formation de composés pentagonaux à 5 atomes de C. L'acide dibromolévulique étant traité par SO^4H^2 chaud, donne un composé $\text{C}^5\text{H}^2\text{O}^2\text{Br}^2$ fusible à 99°, tandis que l'acide sulfurique très fumant conduit, déjà à 0°, à un produit de même composition, mais fusible à 137° (il y a élimination de H^2O et de H^2). Ces composés sont des dérivés du cyclopentène ou R. pentène

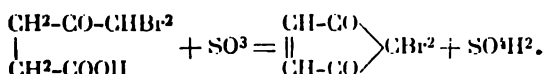


Ils peuvent fixer Br^2 pour donner des tétrabromures isomériques, susceptibles de perdre HBr et d'échanger un atome Br contre OH ou OCH^3 . Le dibromodicéto-R.-pentène, fusible à 137° , donne, par l'action de AzO^3H , de l'acide fumarique, du dibromodinitrométhane et de l'acide δ -tribromacétacrylique (dédoublable par la soude en bromoforme et acide maléique); cet acide tribromacétacrylique se produit aussi par fixation de BrOH sur le dibromodicétopentène. Le dibromodicétopentène, fusible à 99° , donne, par l'action de AzO^3H , de l'acide bromofumarique et de la chloropierine et d'autres produits.

La formation du dibromodicétopentène, fusible à 99° , peut se formuler par l'équation :



et celle du produit fusible à 137° , peut s'expliquer en admettant la production passagère d'acide $\delta\delta$ -dibromolévulique.

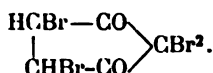


L'acide dichlorolévulique se comporte comme l'acide dibromé et fournit, par l'action de SO^4H^2 , un dichlorocétopentène identique avec celui que M. Zincke a obtenu en partant de l'acide pentachloroacétylcratonique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE (L. WOLFF et Fritz RUDEL). — Pour obtenir le 2.2 dibromodicétopentène, on chauffe, à 100° , 20 grammes d'acide dibromolévulique avec 120 grammes d'un mélange de 1 partie d'acide fumant de 1,96 de densité et de 3 parties d'acide fumant ordinaire; on étend ensuite avec de l'eau glacée et on distille avec la vapeur d'eau le produit cristallin qui se sépare. Celui-ci distille en aiguilles blanches qui, après cristallisation dans l'alcool chaud, fondent à 137° ; par évaporation lente, il se dépose en tables rectangulaires.

Le 2.4 dibromodicétopentène fusible à $98^\circ,5-99^\circ$, s'obtient en employant un mélange de SO^4H^2 avec son volume d'acide de Nordhausen. Il est en général plus soluble que son métamère et passe plus facilement avec la vapeur d'eau. L'action de SO^4H^2 sur l'acide dichlorolévulique fournit le 2.4 dichlo-1.3 dicétopentène, fusible à 88° , identique avec le produit décrit par MM. Zincke et Fuchs (fusible à 89°).

2.2.4.5-Tétrabromodicétopentaméthylène



— Obtenu par addition de Br^2 à la solution du dérivé dibromé 2.2, il se dépose en aiguilles incolores, fusibles à 83° , solubles dans l'éther, le benzène, le chloroforme, peu dans l'eau. En cherchant à le faire cristalliser dans l'acide acétique chaud, on a obtenu deux nouveaux produits : l'un, formé par élimination de HBr est le tri-

bromodicétopentène $\begin{array}{c} \text{CBr}-\text{CO} \\ || \\ \text{CH}-\text{CO} \end{array} \rangle \text{CBr}^2$ qui cristallise dans l'alcool en

lamelles nacrées; dans la ligroïne chaude, en aiguilles fusibles à 120° ; l'autre, par fixation de H^2O et élimination de HBr , est le

2.2.4-tribromo-5-hydroxydicétopentaméthylène $\begin{array}{c} \text{CHB}r-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}(\text{OH})-\text{CO} \end{array} \rangle \text{CBr}^2$

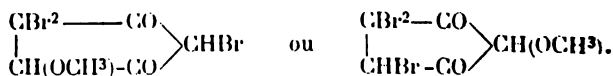
qui cristallise en prismes fusibles à 146° , très solubles dans l'éther, moins dans le benzène, la ligroïne et l'eau. Sa solution aqueuse est acide. Ce composé se dissout dans une solution de CO^2Na^2 avec une couleur verte qui passe au brun; HCl le reprécipite de cette solution.

2.4.4.5-Tétrabromodicétopentaméthylène $\begin{array}{c} \text{CBr}^2-\text{CO} \\ | \\ \text{CHB}r-\text{CO} \end{array} \rangle \text{CHB}r.$ —

Ce produit d'addition cristallise en lamelles dans l'ac. acétique étendu et chaud; dans la ligroïne, en longues aiguilles fus. à 87° . Chauffé avec une solution alcoolique d'acétate de sodium, il perd HBr et

donne le tribromodicétopentène sym. $\begin{array}{c} \text{CBr}-\text{CO} \\ || \\ \text{CBr}-\text{CO} \end{array} \rangle \text{CHB}r$ qui cristal-

lise dans l'alcool en prismes fusibles à $116^\circ,5$. L'ébullition avec du méthanol transforme le dérivé tétrabromé en dérivé méthoxylé, cristallisable en prismes fusibles à 126° ; ce composé renferme :



Acide tribromacétyrique $\text{CBr}^3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}^2\text{H}$. — Obtenu en oxydant le dibromodicétopentène, fusible à 137° , par AzO^3H étendu (voir plus haut), il cristallise en aiguilles fusibles à 156° . Il se comporte comme l'acide trichloré décrit par Kekulé et Strecker [acide trichlorophénomalique, *Bull.* (2), t. 44, p. 14). — La fixation de BrOH sur le 2.2-dibromodicétopentène ou sur le dérivé 2.2.4-tri-

Bromé, fournit (en deux phases dans le premier cas) l'*acide tétrabromacétacrylique* $\text{CBr}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CBr} \cdot \text{CO}^2\text{H}$ qui cristallise dans l'eau chaude en prismes ou en aiguilles fusibles à 160° .

L'oxydation par AzO^3H du 2.4-dibromodicétopentène fournit, entre autres produits (voir plus haut), de la *bromopicrine* CBr^3AzO^3 (distillant à $71-72^\circ$ sous 10 mm. de pression, se concentrant à $10-10^{\circ},5$). Ce corps est soluble dans la potasse très concentrée en se décomposant; il se sépare un sel jaune qui cristallise en l'eau chaude en prismes jaunes, détonant par la chaleur.

Anhydride- β -dibromolévulique $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Br}^4\text{O}^5$. — Il se produit, par l'action à 100° , de l'anhydride acétique sur l'acide dibromolévulique. Après distillation de l'acide acétique dans le vide, on reprend le résidu par l'éther et on fait cristalliser l'extrait éthéré dans le benzène chaud. Fines aiguilles blanches, fusibles vers 138° .

ED. WILLM.

Sur les chlorophosphines aromatiques et leurs dérivés, (1^{re} partie, suite); A. MICHAELIS [*Lieb. Ann. Ch.*, t. 293, p. 261-325; voir *Bull.* (3), t. 18, p. 448; 2.11.96]. — *p.-Crésylchlorophosphine*. — Elle a été décrite par MM. Michaelis et Paneck (*Bull.*, t. 38, p. 564). M. Glaubitz en a étudié les dérivés suivants (*Inaug. Diss.*, Rostock, 1896) :

p.-Crésylcyanophosphine $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{P}(\text{CAz})^3$, liquide épais, jaune clair, distillant à 145° sous 50 millimètres de pression.

La *p.-crésyl-sulfo cyanophosphine* $\text{C}^7\text{H}^7\text{P}(\text{SCAz})^3$ est un liquide qui distille à 240° (40^{mm}).

p.-Crésylphosphinate diphénylique $\text{C}^7\text{H}^7\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}^5)^3$. — Obtenu en maintenant à 130° un mélange de 1 molécule de crésyloxy-chlorophosphine avec 2 molécules de phénol pur et sec, c'est un liquide épais, distillant au delà de 360° ; il est saponifié par l'eau. Avec 1 seule molécule de phénol, on obtient le *chlorure d'éther* $\text{C}^7\text{H}^7\text{POCl}(\text{OC}^6\text{H}^5)$, masse cristalline fusible à 55° et distillant au delà de 360° . L'ammoniaque alcoolique transforme ce chlorure en *amide*, masse cristalline fusible à $115-116^\circ$. La *phénylhydrazide* $\text{C}^7\text{H}^7\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}^5)\text{Az}^3\text{H}^3\text{C}^6\text{H}^5$ cristallise en petites aiguilles fusibles à $173-174^\circ$. La *pipéridide* $\text{C}^7\text{H}^7\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}^5)\text{AzC}^5\text{H}^{11}$ est une huile jaune incristallisable.

L'*éther p.-dicrésylique* $\text{C}^7\text{H}^7\text{PO}(\text{OC}^7\text{H}^7)^3$ ressemble à l'éther phénylique. Le *chlorure d'éther* $\text{C}^7\text{H}^7\text{POCl} \cdot \text{OC}^7\text{H}^7$ fond à 60° et distille au delà de 360° . L'*éther pyrocatéchnique* $\text{C}^7\text{H}^7\text{O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}^8\text{H}^4$ distille au delà de 360° et se prend à la longue en une masse cris-

talline fusible à 81°. Le *chlorure d'éther* $(C^7H^7POClO)_2C^6H^6$ est un liquide incolore, épais.

La *diamide crésylphosphinique* $C^7H^7PO(AzH^2)_2$ cristallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 176°. — En broyant de la crésyloxychlorophosphine avec du carbonate ammonique en poudre, on n'obtient pas la diamide, et en traitant le mélange par un excès de HCl on obtient des aiguilles feutrées, fusibles à 74°, qui paraissent constituer un isomère de l'acide p.-crésylphosphinique fusible à 189°. — La *dianilide* cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles incolores qui fondent à 209°.

Acide aniline-Az-p.-crésylphosphinique $C^7H^7PO(OH)(AzHC^6H^5)$. — C'est une poudre blanche, fusible à 150°, qu'on obtient comme le composé phénylique. Son *éther phénylique* est une huile très réfringente, distillant à 283° (pression de 48^{mm}) et se concrétant en une masse cristalline f. à 59°. La *di-p.-toluide* $C^7H^7PO(AzHC^7H^7)_2$ est en fines aiguilles fusibles à 237°. L'*acide toluido-Az-crésylphosphinique* est une poudre blanche, fusible à 208°; son *éther phénylique* fond à 48° et distille à 280° (32^{mm}). — La *phénylhydrazide* $C^7H^7PO(Az^2H^2C^6H^5)_2$ est en aiguilles feutrées, fusibles à 174°. Les dérivés nitrés et amidés de l'acide p.-crésylphosphinique ont été étudiés par M. E. Piper (*Inaug. Diss.*, Rostock, 1893). L'*acide m.-nitro-p.-crésylphosphinique* $AzO^2C^7H^6PO(OH)_2$ s'obtient par nitration directe au bain-marie, à l'aide de AzO^3H . Il cristallise en aiguilles radiées, jaune clair, fusibles à 191°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le groupe AzO^2 y occupe sans doute la position *méta* par rapport au reste phosphinique.

Le sel $(C^7H^6(AzO^2)_2)PO^3Ba + 2H^2O$ est en lamelles jaunes, solubles dans 120 cc. d'eau. Le sel de Ca (H^2O) est moins soluble. Le sel de Pb est un précipité amorphe; le sel de Ag est une poudre grisâtre, insoluble. L'*éther diéthylique* est un liquide à odeur d'essence de moutarde, ne distillant pas sans décomposition. L'*acide dinitré* $(AzO^2)_2C^6H^4PO(OH)_2$ obtenu comme l'acide mononitré, en prolongeant l'action de AzO^3H en grand excès, se présente en lamelles jaunes, fusibles à 251° et déflagrant violemment, solubles dans l'eau; le sel de Ba $(2H^2O)$ est une masse cristalline, très soluble. L'*acide m.-amido-p.-crésylphosphinique* $AzH^2.C^7H^6.PO(OH)_2$, préparé en réduisant l'acide nitré par l'étain et HCl, cristallise en aiguilles brillantes qui fondent entre 270 et 290°, assez solubles dans l'eau. Son *éther diéthylique* est indistillable. L'action de l'acide azoteux sur l'acide amidé n'a pas donné de dérivé phosphinique, mais de la trichlorotoluquinone.

Oxydation de l'acide p.-crésylphosphinique. — L'oxydation par

MnO⁴K fournit l'acide *benzophosphinique*, décrit en 1880 par MM. Michaelis et Panock sous le nom d'acide benzophosphoreux (*Bull.*, t. 36, p. 575).

Le sel de calcium acide est un précipité cristallin donnant, par l'action de la chaleur, un sublimé d'acide benzoïque. Le calcium est donc dans ce sel uni au résidu phosphinique et le sel a pour formule $\frac{\text{CO}^2\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{PO}(\text{OH})\text{O}}{\text{CO}^2\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{PO}(\text{OH})\text{O}} > \text{Ca}$. Le sel acide de Ba est en beaux cristaux. Le sel de cuivre $(\text{CO}^2\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{PO})^2\text{Cu} + 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ est un précipité cristallin bleu clair. L'éther acide $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{PO}(\text{OH})^2$ a été préparé en éthérifiant la solution alcoolique de l'acide par HCl gazeux à froid. Il est mélangé d'éther neutre; pour l'isoler, on le précipite par le nitrate d'argent, puis on décompose le sel d'argent $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{PO}(\text{OH})^2\text{OAg}$ par HCl. L'éther acide cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 78°, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

L'amide $\text{AzH}^2\text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{PO}(\text{OH})^2$ et l'anilide correspondantes ont été préparées à l'aide de chlorure benzophosphinique $\text{ClCO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{POCl}^2$ (*loc. cit.*). L'amide acide cristallise en petites aiguilles fusibles au delà de 300°; son sel d'argent est peu soluble. L'anilide $(\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH})\text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{PO}(\text{AzHC}^6\text{H}^5)^2$ cristallise dans l'alcool en petits cristaux incolores, fusibles à 212°.

Dérivés des p-crésylalcoylphosphines (G. MEISING, *Inaug. Diss.*, Rostock, 1895). — L'oxyde de diméthyl-p-crésylphosphine $\text{C}^7\text{H}^7(\text{CH}^3)^2\text{PO}$ obtenu par M. Czimatis (*Bull.*, t. 39, p. 222), est une masse cristalline radiée, très hygroscopique, fusible à 95°. Son dérivé nitré (action du mélange nitrosulfurique) cristallise en prismes jaunes, fusibles à 175°, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther et dans le benzène. Il forme, avec une molécule HgCl^2 , une combinaison qui cristallise dans l'eau en fines aiguilles fusibles à 127°. L'oxydation de l'oxyde ci-dessus par MnO⁴K fournit l'acide diméthylxyphosphine-benzoïque



qui cristallise dans l'alcool ou dans l'éther en cristaux incolores; il fond à 240° et distille sans décomposition au delà de 360° dans le vide. Il s'unit aux chlorures métalliques (1 mol. pour 2 d'acide). La combinaison avec HgCl^2 cristallise en aiguilles fusibles à 154°. Avec AuCl^3 , il se forme des tables orthorhombiques incolores et avec PtCl^4 des tables incolores, fusibles à 234°. Le sel d'ammonium $\text{CO}^2\text{AzH}^4 \cdot \text{C}^6\text{H}^4\text{PO}(\text{CH}^3)^2$ se dépose par addition d'éther à sa solution alcoolique, en aiguilles radiées, fusibles à 212° en se décompo-

sant. Le sel d'argent, très soluble, se dépose en petits cristaux dans l'eau après addition d'alcool et d'éther.

Le chlorure $\text{ClCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{PO}(\text{CH}_3)_2$ n'a pas été obtenu pur. Traité par l'aniline, il fournit l'anilide qui cristallise dans l'alcool aqueux en lamelles nacrées, fusibles à 235° .

Chlorhydrate de l'éther de la diméthylcrésylphosphobétaïne



— On l'obtient par l'action de l'éther chloracétique sur la phosphine dissoute dans 2 à 3 parties d'éther. Il se forme deux couches dont l'inférieure se prend, par le frottement, en une poudre cristalline hygroscopique, qui fond à 153° . Cet éther donne un chloroplatinate en fines aiguilles fusibles à 200° . La diméthylcrésylphosphobétaïne libre $\text{C}_7\text{H}_7\text{P}(\text{CH}_3)_2 < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ résultant de l'action de

Ag_2O ou de CO_3Na^2 sur la solution aqueuse de l'éther est une masse cristalline radiée, fusible à 206° .

Le chlorhydrate $\text{C}_7\text{H}_7\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ obtenu par l'action de l'acide monochloracétique sur la phosphine, est une masse cristalline, fusible à 172° en se décomposant.

L'oxyde de diéthylcrésylphosphine est en cristaux hygroscopiques, fusibles à 74° , donnant, avec HgCl_2 une combinaison fusible à 133° . Le dérivé nitré est incristallisable et donne une combinaison avec HgCl_2 , fusible à 105° . L'acide diéthyl oxyphosphine-benzoïque est une huile distillable dans le vide; son anilide fond à 198° , et la combinaison chloromercurique à 134° . La bêtaïne $\text{C}_7\text{H}_7\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ est une masse vitreuse, déliquescente.

O.-CRÉSYLCHLOROPHOSPHINE (L. DA ROCHA SCHMITT, *Inaug. Diss.*, Rostock, 1895). — Cette chlorophosphine a été décrite par MM. Michaelis et Panck. On ne l'obtient que par l'action de PCl_3 sur le mercure-o.-crésyle, en tubes scellés à $180-190^\circ$. C'est un liquide très réfringent, distillant à 244° ; $D = 1,3067$ à $18^\circ,5$. Le tétrachlorure $\text{C}_7\text{H}_7\text{PCl}_4$ est en cristaux incolores, fusibles à $63-66^\circ$. L'oxychlorophosphine $\text{C}_7\text{H}_7\text{POCl}_2$ est un liquide distillant à 273° ; $D = 1,387$ à $18^\circ,5$. — L'acide o.-crésylphosphineux et l'acide o.-crésylphosphinique ont déjà été obtenus par MM. Michaelis et Panck (*loc. cit.*).

L'oxyde d'o.-crésylphosphine $\text{C}_7\text{H}_7\text{PO}^2$ cristallise dans le benzène en prismes. L'o.-crésylphosphinate acide d'ammonium est en croûtes cristallines. Le sel acide de Ba ($+ \text{H}_2\text{O}$) est en cristaux écailleux; le sel neutre de Cu, peu soluble, forme de petits cris-

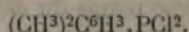
taux groupés en faisceaux ; le sel de *Pb* est en rosettes nacrées. — L'anilide $C^7H^7PO(AzHC^6H^5)^2$ cristallise en aiguilles fusibles à 234° . L'acide chloro-*o*-crésylphosphinique $CH_3Cl_{11}C^6H^3.PO(OH)^2_{12}$, obtenu par chloruration à 0° fond à 205° et cristallise dans l'alcool aqueux ; il est assez soluble dans l'eau, mais s'en sépare à chaud ou par addition de HCl . La chaleur le dédouble en PO^3H et chlorotoluène ; le sel d'argent est en précipité floconneux. L'acide dichloré est en cristaux feutrés, fusibles à 240° . La bromuration de l'acide phosphinique n'a pas fourni de produit défini. La nitration s'effectue facilement ; l'acide mononitré $CH_3C^6H^3(Az)^2_{11}PO^3H_{12}$ cristallise en aiguilles d'un jaune pâle, peu solubles, fusibles à 174° ; ses sels alcalinoterreux sont anhydres et moins solubles que ceux du dérivé *p*-crésylique. L'acide amidé cristallise en aiguilles brunissant à l'air et se ramollissant à $280-300^\circ$. Les sels de *Ba* et de *Ca* sont des poudres peu solubles. L'acide *o*-benzophosphinique est beaucoup plus fusible que les acides *m* et *p*, soit à 172° ; de plus, il se volatilise en partie sans décomposition et se sublime en une masse cristalline. Le chlorure benzophosphinique $ClCOC^6H^4.POCl^2$, obtenu par l'action de PCl^3 sur l'acide *o*-benzophosphinique, distille au delà de 360° et se prend en une masse cristalline fusible à 54° ; il se forme en même temps du chlorure de chlorobenzoyle $C^6H^4Cl.COCl$. L'*o*-crésyldiéthylphosphine est un liquide mobile distillant à 263° ; l'iodométhylate $C^7H^7P(C^2H^5)^2.CH^3I$ cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 98° . L'iodure de *o*-crésyltriéthylphosphonium $C^7H^7P(C^2H^5)^3I$ fond à 162° .

M.-CRÉSYLCHLOROPHOSPHINE (W. BERGHEGGER, *Inaug. Dis.*, Rostock, 1894). — Elle a été préparée par le même procédé que le dérivé *ortho*. C'est un liquide incolore, de $1,282$ de densité à 22° , distillant à 235° , elle est incristallisable, ainsi que l'acide phosphineux produit par l'action de l'eau. Le tétrachlorure est une huile épaisse se concrétant à 0° . L'orychlorure distille à 275° ; $D = 1,3533$ à 18° . — L'acide *m*-crésylphosphineux est incristallisable ; son sel d'ammonium est en aiguilles mates ; le sel de *K* est déliquescant ; le sel de *Ba* cristallise en aiguilles étoilées. Le sel de phénylhydrazine cristallise en aiguilles jaunes, solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 131° . — L'acide *m*-crésylphosphinique, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, cristallise en aiguilles d'un blanc mat, fusibles à $116-117^\circ$. Le sel acide de *K* est en aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau et dans l'alcool ; le sel suracide $C^7H^7PO^3HK.(C^7H^7PO^3H)^2$ est en lamelles solubles (le sel corr. *para* est très peu soluble). Le sel $C^7H^7PO^3Ba$ est une masse cristalline soluble. Les sels mono-et diargentiques sont des précipités amorphes. L'action du chlore sur

l'acide *m*.-crésylphosphinique en solution aqueuse, fournit d'abord l'acide *monochloré*, puis l'acide *trichloré*. Le premier cristallise en aiguilles plumeuses, fusibles à 176° et se décomposant au delà en PO^3H et *p*.-chlorotoluène. Le dernier est une masse cristalline, fusible à 220°, soluble dans l'eau et donnant, par sa décomposition au delà de 220°, de l'acide métaphosphorique et du trichlorotoluène fusible à 82°, soit le dérivé 1.2.4.5($\text{CH}^3=1$), ce qui donne, pour l'acide trichloré, la constitution $\text{CH}_3\text{C}^6\text{HCl}_3\text{PO}^3\text{H}_2$. Cet acide est identique à celui que MM. Michaelis et Lange [*Bull.* (2) t. 26, p. 283] ont obtenu autrefois en partant de l'action de PCl_3 sur le toluène à travers un tube chauffé au rouge. L'acide *bromocrésylphosphinique* est soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool et fond après plusieurs cristallisations (aiguilles blanches) à 198°.

L'oxydation de l'acide *m*.-crésylphosphinique par MnO^4K fournit l'acide *m*.-benzophosphinique qui cristallise en petites aiguilles fusibles à 245-246°, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Les sels $\text{CO}^2\text{AgC}^6\text{H}^4.\text{PO}^3\text{Ag}^2$, $(\text{CO}^2.\text{C}^6\text{H}_3\text{PO}^3)^2\text{Pb}^3$ et de Ba sont des précipités insolubles ou très peu solubles. Le chlorure $\text{COCl.C}^6\text{H}^4\text{POCl}^2$ distille au-delà de 360° et fond à 61°.

DIMÉTHYLPHÉNYLCHLOROPHOSPHINES. — *Xylylchlorophosphine*



— Les chlorophosphines du *m* et du *p*-xylène ont été déjà décrites par M. J. Weller [*Bull.* (3), t. 1, p. 110]. L'o.-xylène fournit une chlorophosphine ne distillant qu'à 278° et donnant, par l'action de l'eau, un acide phosphineux bien cristallisé $\text{C}^8\text{H}^9\text{PO}^2\text{H}_2$, fusible à 43° et un oxychlorure fusible à 145°.

p.-ÉTHYLPHÉNYLCHLOROPHOSPHINE $\text{C}^2\text{H}_5.\text{C}^6\text{H}^4.\text{PCl}_2$ (N. LEWSCHINSKI, *Inaug. Diss.*, Rostock, 1893). — On l'a préparée par l'action de PCl_3 (200 gr.) sur l'éthylbenzène bouillant à 134° (150 gr.) en présence de Al^2Cl_6 (30 gr.). C'est un liquide incolore, très réfringent, bouillant à 250-252°. $D = 1,227$ à 17°. Le tétrachlorure fond à 57°. L'oxychlorure est un liquide distillant à 294°; $D = 1,29$ à 16°. — L'acide éthylphénylphosphineux $\text{C}^8\text{H}^9\text{PO}^2\text{H}_2$ fond, après cristallisation dans l'éther et dans l'eau chaude, à 63-64°. Son sel d'ammonium est en lamelles quadratiques; le sel de phénylhydrazine cristallise dans l'eau en lamelles soyeuses, jaunâtres, fusibles à 133°. Le sel de baryum ($+\text{H}_2\text{O}$) est une poudre cristalline efflorescente; le sel de cuivre, à peine soluble, est cristallin.

L'acide éthylphénylphosphinique $\text{C}^8\text{H}^9\text{PO}(\text{OH})^2$ cristallise en lamelles feutrées, fusibles à 164°, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther. Le sel acide d'ammonium cristallise mal. Le sel neutre de

$\text{I}_2 (+ 3\text{H}^2\text{O})$ est en aiguilles peu solubles. Le *sel suracide* de K est un précipité cristallin ; les sels de Cu et de Ag sont des précipités cristallins.

L'*anhydride éthyldiéthylphosphinique*, obtenu par l'action de l'oxychlorure $\text{C}^2\text{H}_5\text{POCl}_2$ sur l'acide $\text{C}^2\text{H}_5\text{PO}^3\text{H}^2$ est soluble à chaud dans l'éther et le benzène, d'où il se dépose en petits cristaux, fusibles à 68° , avides d'eau, pour régénérer l'acide. — L'oxydation de cet acide par MnO^4K donne l'acide benzophosphinique avec dégagement de CO^2 .

Acide diéthylphénylphosphinique $(\text{C}^6\text{H}_5)_2\text{PO.OH}$. — Cet acide est contenu dans le résidu oléagineux, renfermant le chlorure d'aluminium, de la préparation de l'éthylphénylchlorophosphine, après enlèvement de celle-ci par l'éther. On l'isole en dissolvant ce résidu dans l'eau, saturant par AzH^3 et précipitant par SO^2Cu . Le sel de Cu, $(\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{P}\text{O}^2)_2\text{Cu}$, insoluble dans l'eau et dans l'éther, est soluble dans l'alcool et dans l'éther aqueux. L'acide, mis en liberté, le sel est une huile incristallisable ; le sel de Ag est un précipité amorphe.

L'*éthylphénylphosphine* $\text{C}^2\text{H}_5.\text{C}^6\text{H}_5.\text{PH}^2$, résultant de la distillation de l'acide éthyldiéthylphosphineux, est un liquide très réfringent, d'une odeur intense, distillant à 200° . Il s'oxyde à l'air et est soluble dans IH , non dans ClH . Le *chloroplatinate*, insoluble dans l'eau, est soluble dans l'alcool. L'*iodure d'éthylphénylphosphonium* $\text{C}^6\text{H}_5\text{P}^+\text{I}^-$ est un précipité cristallin, incolore, fusible à 118° .

L'*éthylphényldiéthylphosphine* $\text{C}^6\text{H}_5\text{P}(\text{C}^2\text{H}_5)_2$ est un liquide incolore, très réfringent, d'une odeur pénétrante, distillant à $268-270^\circ$; $D = 0,929$ à 17° . L'*iodure de phosphonium* $\text{C}^6\text{H}_5\text{P}(\text{C}^2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{I}$ est en longues aiguilles, fusibles à 135° ; l'*iodure triéthylique* $\text{C}^2\text{H}_5\text{P}(\text{C}^2\text{H}_5)_3\text{I}$ est en aiguilles blanches, se dissociant avant le fondre. — L'éthylphénylchlorophosphine fournit l'*hydrazone* $\text{C}^6\text{H}_5\text{P}=\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}_5$, poudre blanche, fusible à 139° , très peu soluble dans l'éther, soluble dans le benzène chaud. ED. WILLM.

Sur les chlorophosphines aromatiques (suite); A. MICHAELIS [*Lieb. Ann. Ch.*, t. 294, p. 1 à 55; voir *Bull.* (3), t. 18, p. 118 et 000; 21.11.96]. — CHLOROPHOSPHINES DES TRIMÉTHYLBENZÈNES. — On a étudié les chlorophosphines du *pseudocumène* 1.2.4.5- PCl_2 (5) F. Rothe, *Inaug. Diss.*, Rostock, 1892 et K. Uster, *ibid.*, 1896) et du *mésitylène*.

PSEUDOCUMYLCHLOROPHOSPHINE $(\text{CH}_3)_3\text{C}^6\text{H}_2\text{PCl}_2$. — Elle a été préparée par l'intervention de AlCl_3 . C'est un liquide très réfringent, ne se concrétant pas à -20° et distillant à 280° ; $D = 1,2356$ à 20° .

On l'obtient aussi par PCl_3 et le mercure-pseudocumyle préparé avec le bromopseudocumène (Br dans la position 5, d'où l'on conclut à la position de PCl_3). — Le tétrachlorure $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{PCl}_4$ est une masse cristalline, fusible à 75° ; l'oxychlorure fond à 63° et bout à $307\text{--}308^\circ$. — Acide pseudocumylphosphineux $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{PO}^2\text{H}_2$. Il cristallise en tables orthorhombiques (déterminations cristallographiques), fusibles à 128° , presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, peu dans l'éther. Le sel de K, soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallise en longs faisceaux; le sel de Ba ($\text{C}^9\text{H}^{11}\text{PO}^2\text{H}_2$) $\cdot\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$, est en petites aiguilles solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le sel de Pb est un précipité insoluble. Le sel de phénylhydrazine cristallise en petites aiguilles soyeuses, peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 180° .

L'acide pseudocumylphosphinique $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{PO}(\text{OH})^2$ cristallise en lamelles d'un grand éclat ou en longues aiguilles, fusibles à 212° , peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool faible. Le brome le décompose avec production de PO^4H_3 et de carbure tribromé; le chlore agit de même. — L'anhydride $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{PO}^2$ cristallise en petits prismes fusibles à 216° [voir *Bull.* (3), t. 8, p. 1173]. — Le sel $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{PO}^2\text{HK}$ cristallise en aiguilles feutrées; le sel acide de Ba est en aiguilles peu solubles; le sel acide de Ni ($+4\text{H}_2\text{O}$) est en lamelles d'un vert clair; le sel diargentique est un précipité cailléboté. — L'éther diphénylique $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{PO}(\text{OC}^6\text{H}_5)^2$ a été obtenu par l'action de l'oxychlorophosphine sur le phénate de sodium ou du tétrachlorure sur le phénol; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau; c'est un liquide épais; $D = 1,172$ à 15° ; $n = 1,582$; à la longue, il se prend en cristaux qui fondent à $62^\circ,5$. — Le chlorure monophénylique $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{POCl}(\text{OC}^6\text{H}_5)$ accompagne l'éther diphénylique dans l'action de l'oxychlorure sur le phénol, mais n'a pu en être séparé.

La dianilide $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{PO}(\text{AzHC}^6\text{H}_5)^2$ cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à 197° . Elle ne s'unit pas à l'aniline ou à son chlorhydrate pour produire des combinaisons trianilidophosphonées; mais on obtient de semblables combinaisons par l'action des tétrachlorophosphines sur le chlorhydrate d'aniline [Michaelis et Kuhlmann, *Bull.* (3), t. 14, p. 1470]. C'est ainsi qu'on obtient le chlorure de trianilidopseudocumylphosphonium $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{P}(\text{AzHC}^6\text{H}_5)^3\text{Cl}$; la réaction a lieu à $170\text{--}180^\circ$ avec dégagement de HCl. C'est une poudre cristalline blanche, fusible à 247° , insoluble dans l'eau, l'éther, le benzène, soluble dans le chloroforme et dans l'alcool. Le chlore y est facilement remplacé par le brome, l'iode, l'acide azotique, par l'action des sels correspondants de potassium sur la solution alcoo-

lique. Le *bromure* est une poudre microcristalline, fusible à 259°; l'*iodure* fond à 220°. Le *nitrate* cristallise dans un mélange d'alcool et de chloroforme et fond à 224-225°. L'*hydrate*, obtenu par l'action de Ag^2O sur le chlorure, cristallise en aiguilles étoilées, fusibles à 203°, 5, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, sans réaction sur le tournesol.

L'action de l'oxychlorophosphine sur la phénylhydrazine fournit la *dihydraside* $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{PO}(\text{Az}^3\text{H}^3\text{C}^6\text{H}^5)^2$, aiguilles incolores fusibles à 208°.

Acide chloropseudocumylphosphinique



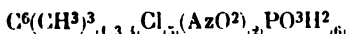
— S'obtient en saturant de chlore une solution alcoolique d'acide phosphinique; aiguilles brillantes, fusibles à 235°, peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique bouillant. Traité par AzO^3H , en refroidissant, il fournit l'acide chloronitré; à chaud, il se forme PO^4H^3 et du *dinitrochloropseudocumène* $\text{C}^6(\text{CH}^3)^3(\text{AzO}^2)^2\text{Cl}$, fusible à 169-170°.

Chloropseudocumylphosphinate acide de phénylhydrazine



— Se précipite en petites aiguilles fusibles à 197°, 5, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant.

L'*acide chloronitré*, signalé plus haut,



cristallise en longues aiguilles aplaties d'un jaune pâle, fusibles à 227-228° en se décomposant, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther.

Acide dinitropseudocumylphosphinique $\text{C}^6(\text{CH}^3)^3(\text{AzO}^2)_{2.5}\text{PO}^3\text{H}^2$.

— Il a été préparé en dissolvant à froid l'acide phosphinique dans l'acide azotique fumant, évaporant l'excès de ce dernier au bain-marie et faisant cristalliser le résidu dans l'eau bouillante. Aiguilles incolores, détonant par la chaleur ou se décomposant à 239° si l'on chauffe doucement. Le *sel acide de phénylhydrazine* se précipite en petites aiguilles, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillants, se décomposant à 240°. Le *sel acide d'aniline* cristallise en aiguilles fusibles à 273° en se décomposant. Les sels $\text{C}^6\text{H}^9(\text{AzO}^2)^2\text{PO}^3\text{Cu} + \text{H}^2\text{O}$, *diargentique* et *monoargentique*, sont très peu solubles.

Acide xylophosphinique $C^6H^2 \left\{ \begin{array}{l} (CH^3)^2 \quad (2.4) \\ CO^2H \quad (1) \\ PO^3H^2 \quad (5) \end{array} \right.$ — C'est le produit

de l'oxydation de l'acide pseudocumylphosphinique, en solution alcaline, par MnO^4K . C'est une poudre blanche légère, soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, fusible à 25° , et se dédoublant au delà en PO^3H et *acide xylique* $C^6H^3(CH^3)^2CO^2H$, fusible à 126° , c'est-à-dire l'acide 1.3.4- $(CO^2H=1)$, d'où se déduit la constitution du dérivé phosphinique.

Acide méthylphtalophosphinique $C^6H^2 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \quad (3) \\ (CO^2H)^2 \quad (1.4) \\ PO^3H^2 \quad (6) \end{array} \right.$ — Se pré-

pare comme le précédent, mais en chauffant au bain-marie avant d'ajouter la seconde moitié du permanganate. Pour l'isoler, on prépare le sel d'argent $C^6H^2PO^7Ag^4$ en acidulant par HCl , extrayant par l'alcool éthéré, dissolvant l'extrait éthéré dans l'eau, neutralisant par AzH^3 , puis précipitant par AzO^3Ag . L'acide mis en liberté du sel d'argent par HCl est une poudre jaune fusible à $185-190^\circ$, soluble dans l'eau et dans l'alcool, non dans l'éther.

Acide dipseudocumylphosphinique. — Le résidu chloraluminique de la préparation de la chlorophosphine fournit cet acide par un traitement par l'eau et cristallisation dans l'alcool du produit insoluble. L'acide dipseudocumylphosphinique cristallise dans l'alcool en prismes clinorhombiques fusibles à $202-203^\circ$ (mesures cristallographiques); il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et le chloroforme. Il paraît fournir par l'action de P^{20} l'anhydride $(C^9H^{14})_2P^2O^3$, masse vitreuse fusible à 87° . Une température de 250° dédouble l'acide en pseudocumène et *phosphinopseudocumène* $C^9H^{14}PO^2$, poudre cristalline soluble dans le benzène et fusible à 80° , différant par conséquent du phosphinopseudocumène signalé plus haut (fus. à 216°). — Le sel $(C^9H^{14})_2PO.OK$ — H^2O cristallise en aiguilles feutrées très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le sel d'ammonium $(2H^2O)$ est en aiguilles peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Le sel $(C^9H^{14})_2PO^2Ba$ est un précipité peu soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool. Le sel de Pb est un précipité blanc soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les sels $(C^9H^{14})_2PO^2Ag$ et $(C^9H^{14})_2PO^2Ag.C^{18}H^{22}PO^2H$ sont des précipités insolubles. Le sel de Cu est un précipité bleu; le sel de Co est une poudre d'un bleu foncé soluble dans l'éther. Le sel de Ni ($+ 10H^2O$) est une poudre cristalline soluble dans l'éther; le sel anhydre y est insoluble.

Acide dixylophosphinique $(C^8H^8CO^2H)_2POOH$. — Obtenu en

oxydant l'acide précédent par MnO^4K , est une poudre blanche usible à 185° soluble dans l'alcool, peu dans l'eau bouillante.

En traitant la pseudocumylchlorophosphine par l'eau, dissolvant dans l'alcool l'acide qui se sépare et distillant la solution alcoolique dans un courant de CO^2 , on obtient la *pseudocumylphosphine* $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{P}^3$, liquide limpide distillant à $214\text{--}218^\circ$, très oxydable à air avec élévation de température.

La *diéthylpseudocumylphosphine* $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{P}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ distille à $274\text{--}75^\circ$ et ne s'oxyde pas à l'air; son chloroplatinate est un précipité blanc cristallisable dans HCl en cristaux rouges. L'*iodure*

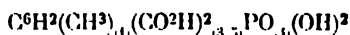


cristallise en tables orthorhombiques fusibles à 160° . La *dioxéthylpseudocumylphosphine* $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{P}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ s'obtient par l'action de l'éthylate de sodium sur la chlorophosphine; c'est un liquide incolore, d'une odeur de sénévol, distillant à $232\text{--}233^\circ$ (100^{mm}), de 1,018 le densité; $n = 1,505$. La *diphénolpseudocumylphosphine*, obtenue d'une manière analogue, distille à 283° (40^{mm}) et se dépose lentement en cristaux fusibles à 59° ; $D = 1,144$ à 15° ; $n = 1,5085$.

MÉSITYLCHLOROPHOSPHINE $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^3\text{PCl}^2$ (1.3.5-4. PCl^2). — Elle a été préparée avec l'intervention de Al^3Cl^3 ; le rendement en est très faible. Grandes tables limpides, fusibles à $35\text{--}37^\circ$ et distillant à $273\text{--}275^\circ$. Le *tétrachlorure* $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{PCl}^4$ fond à 70° ; l'*oxychlorure* est en cristaux volumineux fusibles à $92\text{--}93^\circ$; il distille au delà de 160° . — L'*acide mésitylphosphineux* $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{PO}(\text{OH})^2$ cristallise en aiguilles fusibles à 147° , solubles dans l'alcool et le benzène, très peu dans l'éther et dans l'eau. Le *sel* de K est en aiguilles hygroscopiques, le *sel* de AzH^4 est en petites aiguilles très solubles. Le *sel* de *phénylhydrazine* cristallise en grandes lames fusibles à 32° en se décomposant; le *sel* d'*aniline* est en longues aiguilles assez solubles. Le *sel* de Ba ($+ 6\text{H}^2\text{O}$) cristallise en aiguilles efflorescentes, peu solubles; le *sel* de Ca , moins soluble, est anhydre; le *sel* de Cu est un précipité cristallin. — L'*acide mésitylphosphinique* $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{PO}(\text{OH})^2$ cristallise en longues aiguilles fusibles à 167° exigeant 120 parties d'eau à 97° pour se dissoudre, plus solubles dans l'alcool. Traité en solution benzénique par l'oxychlorure, il fournit avec dégagement de HCl le *phosphinomésitylène* $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{PO}^2$, masse cristalline fusible à 215° en se décomposant, avide d'eau pour régénérer l'acide phosphinique. Le *sel* *acide* $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{PO}^3\text{HAzH}^4$ cristallise en aiguilles transparentes. Le *sel* $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{PO}^3\text{Ba} + 3\text{H}^2\text{O}$ est en petites aiguilles peu solubles. Le *sel* de Ag est en lamelles. Le *sel*

de Ni (+ 8H²O) est en cristaux transparents d'un vert clair, perdant 4H²O. à l'air.

L'oxydation de l'acide phosphinique par MnO²K fournit deux acides : l'acide *β*-xylophosphinique et l'acide *méthylisophthalophosphinique*. — L'acide *β*-xylophosphinique C⁶H²(CH³)²CO²H.PO(OH)² est une poudre blanche, assez soluble dans l'eau et dans l'alcool, non dans l'éther; il fond à 245° en brunissant. Chauffé plus fort, il se dédouble en PO³H et en *acide mésitylénique* fusible à 166°. — L'acide *méthylisophthalophosphinique*



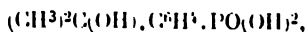
est une poudre déliquescente, fusible vers 255° et se dédoublant ensuite en PO³H et *acide uvitique* CH³.C⁶H³.(CO²H)². — Le sel CH³C⁶H²(CO²Ag)²PO(OAg)² est une poudre blanche.

La *mésitylphosphine* C⁶H²(CH³)³PH², obtenue par distillation de l'acide phosphineux sous faible pression et dans une atmosphère de CO² est accompagnée de *mésitylène* d'où elle se sépare peu à peu en longues aiguilles fusibles à 40°; elle distille dans le vide (25^{mm}) à 125° et s'oxyde à l'air. Elle donne un chloroplatinate en petits cristaux orangés. — La *diéthylmésitylphosphine* bout à 170°. L'*iodure* C⁶H¹¹P(C²H⁵)²CH³I cristallise en aiguilles fusibles à 125° en se décomposant. — La *phénylhydrazone* C⁶H¹¹P-Az²HC⁶H⁵ cristallise dans l'éther en aiguilles nacrées, fusibles à 135°, solubles dans l'eau chaude en donnant le sel de phénylhydrazine.

CUMYLCHLOROPHOSPHINE C⁶H⁴< $\frac{\text{CH}(\text{CH}^3)^2}{\text{PCl}^2}$. — Obtenu par intervention de Al²Cl⁶. Liquide incolore, distillant à 268-270°; D = 1,19 à 12°. Le *tétrachlorure* fond à 53-55°. L'*oxychlorure* distille à 295-300° (à 183° sur la pression de 35 millimètres) et se concrète en une masse cristalline fusible à 35°. L'acide *cumylphosphineux* est une huile épaisse peu soluble dans l'eau. Le sel



est pulvérulent. Le sel neutre de *phénylhydrazine* est un précipité cristallin fusible à 161°; le sel acide est en aiguilles fusibles à 135°. — L'acide *cumylphosphinique* est soluble dans CS² d'où il cristallise en petites aiguilles fusibles à 139°, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le sel (C⁶H¹¹PO³H)²Ba est une poudre microcristalline. Le sel acide de *phénylhydrazine* est en lamelles fusibles à 172°. — L'oxydation de 4 grammes d'acide par 2 grammes MnO²K fournit l'acide *oxy-isopropylphénylphosphinique*



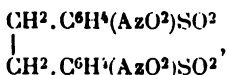
Soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, insoluble dans HCl qui le sépare de sa solution aqueuse en gouttes huileuses. Chauffé à 105-120°, il perd de l'eau et paraît donner l'acide allylphénylphosphinique $C^6H^4(C^2H^5)PO^3H^2$. Avec plus de MnO^4K , on obtient, non l'acide benzophosphinique, mais une poudre blanche peu fusible (au delà de 250°) qui paraît constituer le composé $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO.OC^9H^{11}PO^3H^2 \\ PO^3(C^9H^{11}PO^3H^2)^2 \end{smallmatrix}$.

Acide dicumylphosphinique $(C^9H^{11})^2POOH$. — Cet acide, qui est contenu dans le résidu de la préparation de la chlorophosphine est une poudre blanche, qui brunit sans fondre. Ledit résidu fournit aussi un sel basique d'aluminium $(C^9H^{11})^2POAl(OH)^2$.

CYMYLE-CHLOROPHOSPHINE $C^6H^3(C^2H^7)CH^2PCl^2$. — Elle bout à 275-278°. Le tétrachlorure est incristallisable, ainsi que les acides phosphineux et phosphinique. Ce dernier donne un sel de phénylhydrazine caractéristique $C^{10}H^{13}PO^3H.Az^2H^4(C^6H^5)$, précipité cristallin fusible à 136°. L'oxydation de l'acide phosphinique fournit l'acide méthoxyisopropylphénylphosphinique $C^6H^3CH^3.C(OH)(CH^3)^2PO^3H^2$ (d'après analyse du sel de Ag). — La diéthylecymylphosphine distille entre 260 et 270°.

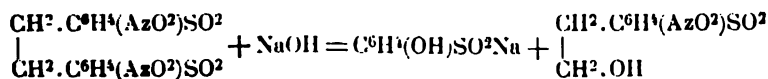
ED. WILLM.

Sur l'éthylène-dinitrophényldisulfone ; H. LIMPRICHT (Lieb. Ann. Ch., t. 294, p. 243-252). — Ce composé a été signalé dans un mémoire antérieur (Bull., t. 12, p. 618 ; 23.1.97). Il se forme par l'action de $C^2H^4Br^2$ (1 mol.) mélangé d'un peu d'alcool sur le nitrobenzène-sulfonate de sodium (2 mol.). La réaction commence à 100° et s'achève à 130°. Le contenu des tubes lavé à l'eau et à l'alcool laisse des aiguilles incolores de la disulfone ?



fusibles à 126°, solubles dans SO^4H^2 et dans le nitrobenzène bouillant, à peine soluble à l'ébullition dans l'alcool, l'éther, le benzène, etc. Réduit par $SnCl^2$, il fournit le chlorhydrate du dérivé amidé $C^2H^4[C^6H^4(AzH^2)SO^2]^2HCl$, lamelles solubles dans l'eau acidulée de HCl, fusibles à 295° en se boursofflant. La base libre est microcristalline et fond à 245°. Le sulfate est en fines aiguilles. Traitée par AzO^2Na , la base libre fournit de petits prismes fusibles à 266°, sans doute le composé $C^6H^4[C^6H^4(OH)SO^2]^2$.

Les alcalis bouillants décomposent la dinitrodisulfone d'après l'équation :



L'alcool nitrophénylsulfonéthylrique ainsi produit est enlevé par l'éther et cristallise par évaporation de la solution étherée en prismes aplatis incolores, fusibles à 78°. L'éther méthylrique de cet alcool $C^2H^4(OCH^3)C^6H^4(AzO^2)SO^2$, obtenu de même par l'action de KOH dissous dans le méthanol, cristallise en prismes fusibles à 72°; l'éther éthyrique est en grosses aiguilles fusibles à 93°.

L'alcool amidophénylsulfonéthylrique $C^2H^4(OH)C^6H^4(AzH^2)SO^2$ produit par l'action de KOH sur l'éthylènediamidodiphénylsulfone, ou par réduction de l'alcool nitré correspondant, est soluble dans l'alcool chaud et dans l'eau; il cristallise en prismes qui fondent à 210°; son chloroplatinate cristallise en prismes jaunes.

Acide nitrophénylsulfonacétique $CO^2H.CH^2.C^6H^4(AzO^2)SO^2$. — Il se forme en oxydant l'alcool correspondant par MnO^4K . Son sel de K cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles; le sel d'argent est un précipité cristallisable en petites aiguilles.

Dinitrophénylsulfonéthylamine $\begin{matrix} C^2H^4-C^6H^4(AzO^2)SO^2 \\ C^2H^4-C^6H^4(AzO^2)SO^2 \end{matrix} > AzH$.

Elle se produit par l'action à 110° de l'ammoniaque aqueuse sur le dinitrodisulfone. Il se sépare une résine dont la solution alcoolique fournit par l'addition de AzO^3H des lamelles ou des prismes créés de l'azotate de la base, solubles dans l'eau chaude et fusibles à 205°. La base libre cristallise en fines aiguilles fusibles à 125°. Le chlorhydrate est en fines aiguilles fusibles à 204°. La réduction de la base fournit la diamidophénylsulfonéthylamine dont le chlorhydrate cristallise en prismes jaunâtres, brunissant à 230° et fondant à 235°.

ED. WILLM.

Sur l'o.-éthylbenzoate de calcium; théorie de l'eau de cristallisation; Th. SALZER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 303; 25.1.97). — L'auteur a posé antérieurement la règle suivante: *Les sels de calcium des acides organiques qui renferment un groupe méthyle dans leur molécule, ne changent pas leur teneur en eau de cristallisation lorsqu'on remplace le groupe CH^3 par un autre radical alcoyle.* (*Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. 19, p. 441.)

Le sel de Ca de l'acide o.-toluique crist. avec 2 molécules d'eau. Or, M. Giebe a publié récemment que l'o.-éthylbenzoate de Ca renfermait 3 molécules d'eau. Ce fait était en contradiction avec la loi énoncée plus haut.

L'auteur a réussi à obtenir le sel $Ca(C^9H^9O^2)^2 + 2HO^2$, en soumettant le produit de M. Giebe à des crist. répétées. Le sel par se présente sous forme d'aig. brillantes qui se ternissent vers 60° et qui se déshydratent rapidement à 100°.

Le composé préparé par M. Giebe renfermait de petites quantités d'acide chlorhydrique et d'acide benzoïque.

L'éthylbenzoate de calcium rentre donc bien dans la règle générale.

P. FREUNDLER.

Sur les alcoylhydrorésorcines; D. VORLAENDER et J. ERIG (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 294, p. 302-316; 23.1.97). — On les a séparés en saponifiant les éthers alcoylhydrorésorcylques par ébullition avec CO^3Na^2 , ou par la potasse alcoolique à froid. — *Phénylhydrorésorcine*. — Elle a déjà été décrite et fond en se décomposant

vers 184° . Son sel de sodium $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}^2.\text{CO} \\ \text{CH}^2.\text{C}-\text{ONa} \end{array} \text{CH}$ se prépare en

é vaporant la solution de l'hydrorésorcine avec CO^3Na^2 , reprenant par l'alcool qui abandonne le sel de Na à l'état cristallin par évaporation. Les sels de Pb et de Ag sont des précipités incolores; les sels alcalino-terreux sont solubles.

Dérivés alcoylés $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}^2.\text{CO} \\ \text{CH}^2.\text{C}-\text{OR} \end{array} \text{CH}$. — M. Stollé les a obtenus à l'aide du sel d'argent. Le *dérivé éthyle* s'obtient aussi par

éthérification à l'aide de SO^4H^2 . Il fond à 43° et distille à 214° (15^{mm}). L'éther benzylique obtenu par le chlorure de benzyle et le sel de sodium cristallise en lamelles fusibles à $129-132^\circ$.

Alcoylamides $\text{C}^6\text{H}^3.\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}^2.\text{CO} \\ \text{CH}^2.\text{C}-\text{AzHR} \end{array} \text{CH}$. — L'anilide, obtenue par

l'action directe de l'aniline est en cristaux incolores fusibles à 240° , insolubles dans les acides et dans les alcalis. Elle donne avec Fe^3Cl^6 une coloration brune. L'iodure d'éthyle en présence d'éthylate de sodium la convertit en éthylanilide — $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{C}^6\text{H}^3$, qui fond à 135° et qui cristallise dans l'alcool; la *p.-toluide* cristallise en tables fusibles à 115° .

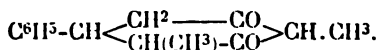
L'hydroxylamine fournit deux oximes. La *monoxime*, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, cristallise en petits faisceaux fusibles à $79-82^\circ$; la *dioxime* cristallise dans l'alcool aqueux et fond à 177° . — La combinaison avec le diazobenzène $\text{—CO} \text{—} \text{C}=\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5$ est un précipité cristallin jaune, fusible à 172° , fournissant une *dioxime* jaune, cristallisable dans le benzène et fondant à 228° en se décomposant. — La *benzylidènephénylhydro-*

résorescine $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{C} = \text{CHC}^6\text{H}^5$, obtenue par l'action de l'aldéhyde benzoïque, en présence de l'anhydride acétique à 150°, cristallise en prismes fusibles à 232°.

Anisylhydrorésorcine $p\text{-CH}^3\text{O.C}^6\text{H}^4\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{-CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^2\text{-CO} \end{smallmatrix} > \text{CH}^3$.

Elle cristallise dans l'acide acétique en prismes ou en fines aiguilles qui fondent vers 185° en rougissant; sa *p-phénétide* est en lamelles fusibles à 226°; la *dioxime* cristallise en lamelles et fond à 182-184°.

Phényldiméthylhydrorésorcine



— Elle résulte de l'acide résorcylique correspondant par perte de CO^2 ; elle cristallise dans l'alcool et fond à 175°.

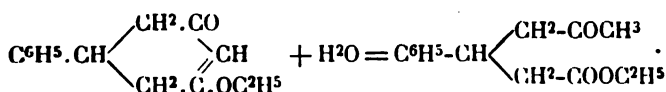
On obtient par la même voie les hydrorésorcines substituées suivantes: la *cinnaménylhydrorésorcine* $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}=\text{CH-CH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{-CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^2\text{-CO} \end{smallmatrix} >$ qui cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique faible en aiguilles blanches, fusibles vers 188° en se décomposant. — La *furylhydrorésorcine* $\text{C}^4\text{H}^3\text{O-CH} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{-CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^2\text{-CO} \end{smallmatrix} >$ cristallise dans l'eau chaude en prismes fusibles avec décomposition vers 150°; son *anilide* cristallise en petits prismes fusibles à 214°. Sa *dioxime*, peu soluble, fond vers 180° et sa combinaison avec la *diazobenzène* cristallise dans l'alcool et fond à 152°. — La *diméthylhydrorésorcine* $(\text{CH}^3)^2\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{-CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^2\text{-CO} \end{smallmatrix} >$ cristallise dans l'eau chaude en tables fusibles vers 150°. — Sa *p-toluide* est en petites tables fusibles à 200°. Sa *dioxime* $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^2\text{Az}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ cristallise en prismes aplatis, fusibles à 176°. L'addition d'aldéhyde formique à la solution aqueuse de diméthylhydrorésorcine en précipite la *méthylène-bisdiméthylhydrorésorcine* $\text{C}^{17}\text{H}^{24}\text{O}^4$ en aiguilles fusibles à 189°. (Le composé $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^2$ que M. Stobbe a obtenu par l'acétone et le sodium malonate d'éthyle est identique avec la diméthylhydrorésorcine.)

ED. WILLM.

Synthèses de dérivés hydrogénés de la résorcine; D. VORLAENDER (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 294, p. 253-301; 23.1.97). — L'auteur a déjà fait connaître [*Bull.* (2), t. 16, p. 132] la transformation de l'éther γ -acétobutyrique en dicétohexahydrobenzène $\text{CH}^2 < \begin{smallmatrix} \text{CH}^2\text{-CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}^2\text{-CO} \end{smallmatrix} > \text{CH}^2$, qui s'est trouvée identique avec la dihydrorésorcine de W. Merling (*Bull.*, t. 12, p. 477) et que l'action de la

l'acide transforme de nouveau en acide γ -acétobutyrique. Les composés $C^{15}H^{16}O^4$ et $C^{15}H^{12}O^3$ que MM. Michael et Freer ont obtenus par l'action de l'éther cinnamique sur l'éther acétylacétique [Bull. (3), t. 6, p. 743] doivent être envisagés comme des dérivés de l'hydrorésorcine et non comme des lactones. On arrive à des synthèses analogues à l'aide des éthers β -cétoniques, obtenus par l'éther acétylacétique et les éthers d'acides non saturés $\alpha\beta$; ou par l'éther malonique et les cétones non saturées $\alpha\beta$.

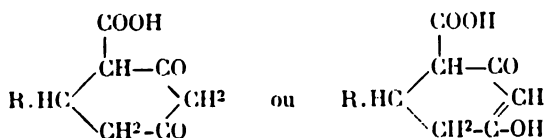
La dihydrorésorcine et ses dérivés alcoylés s'unissent aux alcalis pour former des sels neutres et peuvent être étherifiés comme les acides carbonés, donnant des éthers O alcoylés (R uni à O), car ils régénèrent l'acide δ -cétonique par saponification, par exemple :



L'auteur continue à exposer dans cette partie théorique les réactions auxquelles sont soumises les combinaisons de cet ordre et qui sont étudiées dans le corps du mémoire et dans les notes suivantes :

I. SYNTHÈSE ET DÉDOUBLEMENT DE L'HYDRORÉSORCINE. — La synthèse par l'éther α -acétobutyrique a déjà été signalée, ainsi que le dédoublement (*loc. cit.*). L'identité du produit avec la dihydro-résorcine a été établie par les propriétés physiques; par la *dioxime* fusible à 156° et cristallisable en prismes renfermant 2H²O; par la *néthylène-bis-hydrorésorcine*, cristaux fusibles à 130°; la combinaison *p.-diazocrésylique* CH³ $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C} = \text{Az}^2 \text{HC}^7 \text{H}^7$ cristallise en aiguilles jaunes qui fondent à 179°.

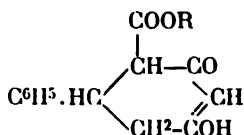
II. ACIDES ALCOYLHYDRORÉSORCYLIQUES. — Ces acides dicétoniques sont exprimées par l'une des deux formules :



La seconde formule paraît le mieux rendre compte des propriétés de ces combinaisons (on pourrait aussi les représenter comme des acides dioxycétoniques). On les obtient par union des éthers malo-

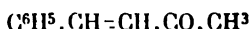
niques avec les cétones non saturées, en présence d'éthylate de sodium en solution alcoolique. L'union de l'éther acétylacétique avec les éthers des acides non saturés se fait moins nettement.

Acide phénylhydrosorcylique. — Obtenue par la saponification de ses éthers



il fond vers 100° en se dédoublant en phénylhydrosorcyne et CO²; il n'a pu être obtenu à l'état de pureté, non plus que ses sels. Un titrage acidimétrique montre qu'il est bibasique.

L'éther méthylique, préparé par la benzétylacétone



et le malonate d'éthyle, en présence de méthylate de sodium, cristallise dans le méthanol étendu ou dans l'eau chaude en aiguilles fusibles à 162°, solubles dans l'alcool, l'acide acétique l'éther chaud. L'éther éthylique a déjà été décrit [*Bull.* (3) t. 14, p. 330]. — Le dérivé oxyméthylé de l'éther méthylique $\text{C}^6\text{H}_5.\text{HC} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)-\text{CO}- \\ \searrow \text{CH}_2-\text{C}.\text{OCH}_3 \end{array} \text{CH}$, obtenu en éthérifiant l'éther méthylique, cristallise dans le méthanol aqueux en tables brillantes fusibles à 110-111°. Le dérivé oxéthylé de l'éther éthylique distille à 250-260° dans le vide, en se décomposant.

Alcoylamides des éthers phénylhydrosorcyliques $\begin{array}{c} -\text{CO} \\ \searrow \text{CH} \\ -\text{C}-\text{AzHR} \end{array}$

— Ces composés, obtenus par l'action des amines, au bain-marie, sont neutres. L'anilide (R = C⁶H⁵) de l'éther éthylique cristallise par évaporation de sa solution alcoolique; elle fond à 144-145°. La p-toluide cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles fusibles

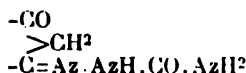
à 214°. — L'éthyltoluide $\begin{array}{c} -\text{CO} \\ \searrow \text{CH} \\ -\text{C}-\text{Az}(\text{C}^2\text{H}_5)\text{C}^2\text{H}_5 \end{array}$ se forme en faisant

bouillir la toluide avec de l'iodure d'éthyle et une solution d'éthylate de sodium; elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène. —

La p-phénétide $\begin{array}{c} -\text{CO} \\ \searrow \text{CH} \\ -\text{C}-\text{AzHC}^6\text{H}_4\text{OC}^2\text{H}_5 \end{array}$ se dépose en cristaux concaves

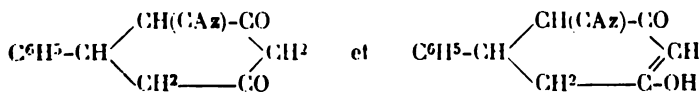
triques, fusible à 168°. — La saponification de ces éthers amidés par la potasse alcoolique à froid fournit les acides correspondants. L'acide anilidé $C^{10}H^{17}AzO^3$ libre est un précipité fondant à 190° en perdant CO^2 , ce qui a aussi lieu lorsqu'on chauffe la solution alcoolique. La *toluide acide* se comporte de même, elle fond à 215°.

Hydrazones de l'éther éthylique. — La *semicarbazone*



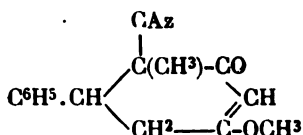
cristallise d'un mélange de l'éther, en solution alcoolique, avec la semicarbazide en solution acétique, en lamelles fusibles à 208°, avec dégagement de gaz. — La *phénylhydrazone* $C^{21}H^{22}Az^4O^3$ fond à 74-75°, d'après Michael et Freer; à 130°, d'après Knoevenagel [Bull. (3), t. 12, p. 1380]; M. Erig a confirmé ce dernier point de fusion. — *Dérivé benzylidénique* de l'éther éthylique $\begin{array}{c} -CO \\ -CO >C=CHC^6H^5 \end{array}$, obtenu en chauffant l'éther avec 1 molécule d'aldéhyde benzoïque et 5 à 6 parties d'anhydride acétique à 160°. Il fond à 98°. — L'éther donne, avec le diazobenzène, le composé $\begin{array}{c} -CO \\ -CO >C=Az^2HC^6H^5 \end{array}$ qui cristallise dans l'alcool en cristaux jaunes, fusibles à 163°.

NITRILE DE L'ACIDE PHÉNYLHYDRORÉSORCYLIQUE

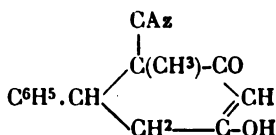


— On obtient le sel de sodium de ce nitrile par l'action de la benzylidénacétone sur le cyanacétate d'éthyle sodé. Le nitrile libre cristallise dans l'alcool; chauffé, il se décompose et fond vers 180°. Traité à l'ébullition par SO^4H^2 étendu de son volume d'eau, il se décompose avec formation de phénylhydrorésorcine. Traité par HCl, dissous dans le méthanol, il fournit le dérivé oxyméthylé du phénylhydrorésorcyate de méthyle qui se sépare à l'état huileux. Le nitrile se dissout dans le méthanol, additionné de 1/10^e de son volume de SO^4H^2 , et peu après il se sépare des lamelles, fusibles à 173°, du nitrile *O-méthylé*, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool

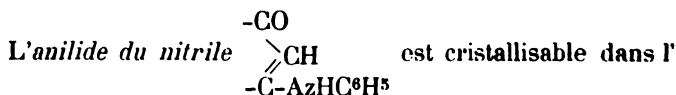
froid, soluble dans l'acétone et dans l'acide acétique. — Le *diméthyl-nitrile*



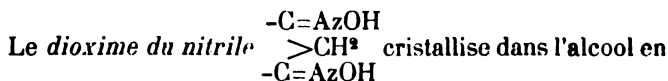
s'obtient en traitant à l'ébullition le dérivé ci-dessus par l'iodure méthyle et le méthylate de sodium; il cristallise par l'addition peu d'eau et fond à 136°. — Le *méthyl-nitrile*



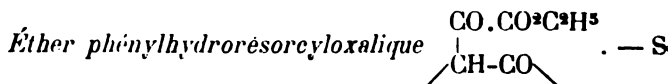
s'obtient en faisant bouillir le diméthyl-nitrile avec une so de CO^3Na^2 , puis on sursature par SO^4H^2 étendu; le C méthyl se dépose à l'état cristallin; il fond à 174°. Sa solution alcali inaltérable à l'air; la solution alcoolique est colorée en br Fe^2Cl^6 . Il donne avec l'hydroxylamine un dérivé $\text{C}^{14}\text{H}^{17}\text{O}^3\text{Az}^1$:



et fond à 230°; elle est neutre.

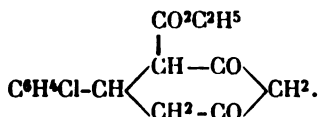


fusibles à 182° en se décomposant. — La combinaison du avec le diazobenzène $\begin{array}{c} \text{-CO} \\ | \\ \text{-CO} \end{array} \text{C=Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5$ est un précipité crijaune, fusible vers 110°, puis se décomposant.



duit par la condensation de l'éther oxalacétique avec la be d'acétone; après deux heures d'ébullition avec de l'alco distille celui-ci et on précipite le résidu par l'eau, le produi tallise dans l'alcool en lamelles fusibles à 131°, à réaction aci

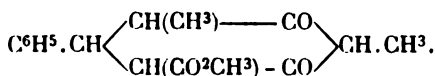
ÉTHERS DES ACIDES ALCOYLHYDRORÉSORCYLIQUES. — *o.*-Chlorophénylhydrorésorcylate d'éthyle



— La *chlorobenzénylacétone*, obtenue par l'action de l'aldéhyde chlorobenzéique sur l'acétone, en présence de soude, est une huile distillant à 189° (30^{mm}); son *oxime* $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}.\text{CH}=\text{CH}.\text{C}(\text{AzOH})\text{CH}^3$ cristallise en aiguilles, fusibles à 117°. Par son action sur l'éther malonique sodé, elle donne l'éther chlorophénylhydrorésorcylique, qui ressemble à l'éther non chloré et qui fond à 142°. — Le *p.*-nitrophénylhydrorésorcylate d'éthyle, obtenu avec la *p.*-nitrobenzylidèneacétone, cristallise avec 1 molécule d'alcool et fond à 140° dans l'alcool de cristallisation, et à 140° privé de cet alcool. L'éther *m.*-nitré, préparé avec la *m.*-nitrobenzylidèneacétone (petits prismes, fusibles à 94-95°; phénylhydrazide fusible à 155°) est en petits cristaux fusibles à 163°, sans alcool de cristallisation.

Anisylhydrorésorcinate d'éthyle $p\text{-CH}^3\text{OC}^6\text{H}^4.\text{CH} < \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}^3) \\ \text{CH}(\text{CO}^2\text{CH}^3) \end{array} \text{CO}$. — A été préparé par l'action de l'anisylacétone sur le malonate d'éthyle sodé, ainsi que par le *p.*-méthoxycinnamate d'éthyle et acétate d'éthyle sodé. Le méthoxycinnamate d'éthyle, lui-même, $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^3$ a été préparé en traitant par le sodium un mélange d'aldéhyde anisique et d'acétate d'éthyle; il distille à 245° (120^{mm}) et fond à 48-49°. L'éther anisylhydrorésorcylique cristallise dans l'acide acétique et fond à 160°.

Phényldiméthylhydrorésorcylate de méthyle



— L'action de l'aldéhyde benzoïque sur la diéthylacétone, en présence d'alcool et de potasse, fournit la *benzylidènediéthylacétone* $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}=\text{C}(\text{CH}^3)-\text{CO}.\text{C}^2\text{H}^5$, qui distille à 163° (pression de 20^{mm}) et fond à 31°, et le composé $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}^2$ [Bull. (3), t. 16, p. 1471 et 1767]. — L'éther méthylique diméthylé, obtenu par la benzylidènediéthylacétone et le malonate d'éthyle, cristallise en petits prismes fusibles à 185°. L'acide diméthylé, résultant de la saponification de cet éther, fond vers 100° et se dédouble en CO^2 et phényldiméthylhydrorésorcine; sa solution est colorée en violet par Fe^2Cl^6 .

Cinnaménylhydrorésorcinate d'éthyle $C^6H^5CH=CH.CH< \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}$

— Lamelles blanches, fusibles à 138°, solubles dans l'alcool, le chloroforme, obtenues par l'action de la cétone



sur le malonate d'éthyle sodé; son sel de sodium est précipité par addition d'éther.

Éther furylhydrorésorcylque $C^6H^5O.CH< \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}$ — Obtenu à l'aide de la *furfuralcétone*, il est cristallisable dans l'eau et fond à 102°. — *Éthers diméthylhydrorésorcylques* $(CH^3)^2CH< \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}$ Ils ont été préparés par l'oxyde de mésityle et les éthers maloniques. L'*éther méthylique* $C^{10}H^{14}O^4$, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, cristallise en fines aiguilles, fusibles à 102°. L'*éther éthylique* $C^{12}H^{18}O^4$ est une masse cristalline, fusible à 75°; son sel sodique est cristallisable. Sa *semicarbazone* fond à 212°. — La *p.-toluide* de l'éther méthylique fond à 147°. ED. WILLM.

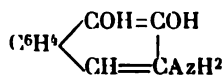
Action du chlore sur l'amido-β-naphtohydroquinone : dichlorotricétohydrônaphthaline, naphtopyrogallol et autres produits; Th. ZINCKE et H. NOACK (Lieb. Ann. Ch., t. 295, p. 6 à 27; 16.2.97). — L'amido β-naphtohydroquinone est transformée par le

chlore en un dérivé o.-chlorocétonique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO-CO \\ \diagdown CCl^2-CO \end{smallmatrix}$ différent

de celui qui résulte de la chloroxy-α-naphtoquinone $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO-CO \\ \diagdown CO-CCl^2 \end{smallmatrix}$.

Ce dérivé est converti par $SnCl^2$ en trioxynaphtaline 1.2.3, c'est-à-dire en *naphtopyrogallol* (le chlore est éliminé du même coup). L'*o-tricétochlorure* se dissout dans la soude avec une couleur violette; le chlorure de chaux le transforme en acide phtalique. Il est soluble dans SO^4H^2 ; la solution presque incolore au début devient bientôt d'un violet foncé et perd de l'acide chlorhydrique; par l'addition d'eau elle devient jaune rouge et abandonne par le repos un composé rouge, l'*isonaphtazarine* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO-C.OH \\ \diagdown CO-C.OH \end{smallmatrix}$; il y a sans doute formation intermédiaire de naphtotétracétone.

Groves a préparé la β-amido-β-naphtohydroquinone



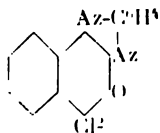
par réduction du dérivé nitré par l'étain et HCl; les auteurs emploient le même procédé. Le chlorhydrate de β-naphtohydroquinone, peu soluble dans HCl concentré, cristallise en lamelles

stables à l'air. La base mise en liberté par l'acétate de se présente en petites aiguilles assez stables après dessi- dans le vide, fusibles à 164° mais non sans altération, ; dans l'alcool, fort peu dans l'éther et dans le benzène. lride acétique la convertit en *dérivé triacétylé*, peu soluble lcool et cristallisable en aiguilles qui se décomposent à 200°. ; chlorure d'acétyle, on n'obtient que le *dérivé diacétylé* $(H)(OC^2H^3O)(AzHC^2H^3O)$ qui cristallise dans l'acétone en aiguilles incolores; dans l'acide acétique en aiguilles ; incolores ou en prismes volumineux brunâtres. Il fond en se décomposant.

Chlorotricétônaphthaline $C^{10}H^4O^3Cl^2$. On fait passer un rapide de chlore en refroidissant à travers du chlorhydrate d'hydroquinone délayé dans son poids de HCl concentré et s son poids d'acide acétique; le sel se dissout et la solution orangée. Après quelques heures, elle devient plus claire et une du sel ammoniac. L'addition d'eau précipite alors la icétone en petites aiguilles qu'une cristallisation dans l'acide e chaud, ou dans l'acide acétique additionné de HCl, trans- n petits prismes brillants qui renferment 2 molécules H^3O .

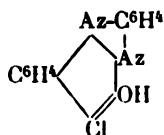
3-Trioxynaphtaline ou naphtopyrogallol C^8H^4 $\begin{matrix} \diagup COH=COH \\ \diagdown CH=COH \end{matrix}$

lissout le tricétochlorure dans un peu d'acide acétique, on e un peu de HCl concentré, en refroidissant à 0°, puis en i concentrée de $SnCl^2$ en excès. La solution maintenue à 0° léposer d'abondants cristaux incolores renfermant 1 molé- H^4O^2 qu'ils perdent à 100° ou par dissolution dans l'alcool tion de HCl. La trioxynaphtaline pure cristallise en prismes ; incolores, solubles dans l'acétone et dans l'alcool, pas dans acétique; l'eau chaude la dissout, mais en la décomposant. dissout dans les carbonates alcalins, mais la solution rougit aent; l'acide chlorhydrique en précipite alors un composé n brunâtre (oxy- β -naphtoquinone ?). Le *dérivé triacétylé* $(C^2H^3O)^3$ cristallise dans l'acide acétique chaud en prismes bles rhomboédriques, fusibles à 250-255° en un liquide rouge. *trichlorure et o-phénylène-diamine* : α -dichloro- β -cétonaph- zine

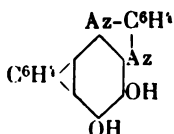


se sépare en aiguilles jaune citron d'une solution acétique

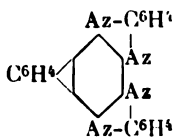
froide dans 2 parties de trichlorure et 1 partie d'o-phénylène diamine; elle est peu soluble dans l'acide acétique qui la décompose à chaud; elle fond à 196-197° en se colorant. Elle se dissout dans SO^4H^2 avec une couleur rouge dans les alcalis après addition d'alcool. — Le chlorure stanneux la transforme en α -chloro- β -oxy-naphtophénazine ou α -chloronaphteurhodol



qui cristallise dans l'acide acétique en longues aiguilles d'un jaune citron, fusibles à 199-200° et sublimables, solubles dans l'acétone, peu dans l'alcool. Elle donne un sel de sodium cristallisable en aiguilles rouges, ainsi qu'un chlorhydrate et un azotate de même couleur. — L'oxydation par l'acide azotique la convertit en α - β -cétonaphtazine que donne aussi l'isomère β -chloré (Bull., t. 14, p. 1141) et comme celui-ci, elle fournit la dioxynaphtophénazine



et la même diphénazine (Bull., t. 14, p. 1144)

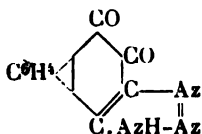


α - β -Diamido- β -naphtohydroquinone $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{cases} \text{COH}=\text{COH} \\ \text{CAzH}_2=\text{CAzH}_2 \end{cases}$ — On la

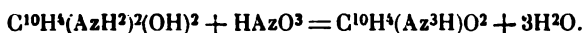
prépare en traitant le dérivé mono-amidé par le chlorure de diazobenzène et réduisant ensuite par SnCl^2 le dérivé diazoïque ainsi obtenu. On dissout la monoamide dans l'eau glacée avec addition de quelques gouttes de HCl et on y ajoute une quantité équimoléculaire de chlorure de diazobenzène pur dissous dans l'eau glacée. Le dérivé azoïque se dépose en précipité amorphe rouge. On le délave dans l'eau, on y ajoute la quantité théorique de SnCl^2 et l'on fait bouillir jusqu'à dissolution complète; par l'addition de HCl concentré, le chlorhydrate de diamido- β -naphtoquinone



se présente en petites aiguilles jaunâtres, solubles dans l'eau. La substance libre s'oxyde rapidement à l'air. — *Azimido-β-naphtoquinone*

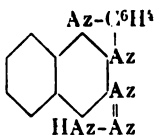


se forme par l'action de l'acide azoteux sur le chlorhydrate de diamide, ou plus simplement par l'action de AzO^3H qui oxyde la diamidohydroquinone et donne ainsi la quantité nécessaire d'acide azoteux :



Elle cristallise en petites tables orangées, presque insolubles dans l'eau et dans l'alcool ; elle se colore fortement au delà de 220° et fondre. Elle est soluble dans CO^3Na^3 avec une couleur rouge ; dans NaOH presque sans coloration, cette dernière solution mélangée avec HCl un précipité d'azimide. Le SnCl^2 la transforme en *idohydroquinone*, dont le chlorhydrate se précipite en aiguilles blanches par l'addition de HCl concentré.

En faisant bouillir l'azimide avec de l'acide acétique et de l'oxydylène-diamine, elle se dissout, puis il se sépare de fines aiguilles jaunes claires d'*azimidonaphtophénazine*



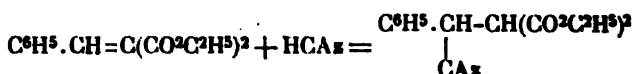
Cette azimidazine est peu soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique ; elle est dépourvue de caractère acide et donne avec les alcalis des sels jaunes peu stables.

ED. WILLM.

Action de l'acide cyanhydrique sur les acides carbonés saturés ; J. BREDT et J. KALLEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 293, 38-371 ; 2.11.96). — Tandis que les acides maléique et fumarique, ainsi que l'acide cinnamique, sont incapables de fixer HCN , les acides renfermant deux groupes électronégatifs unis au carbone saturé peuvent subir la réaction. Telles sont notamment les combinaisons résultant de la condensation des aldéhydes avec l'acide malonique. Néanmoins, cette condition n'est pas indispensable, car des lactones non saturées, telles que l'hélénine et la

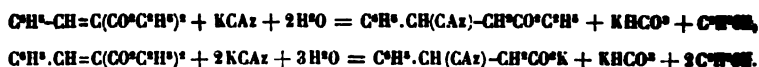
coumarine, qui ne renferment pas d'autre groupe électro-négatif que le groupe lactonique, peuvent fixer HCAz; mais celui-ci doit agir à l'état naissant.

Ether benzylidène-malonique et HCAz. — *Ether cyanobenzyl-malonique.* — Cet éther se forme d'après la réaction



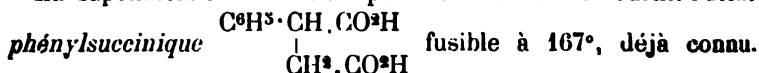
On ajoute peu à peu 11 gr. de HCl à 33 0/0, dissous dans 50 cc. d'eau, à un mélange de 24^{gr},5 d'éther benzal-malonique, dissous dans 250 cc. d'alcool, et de 6^{gr},5 KCAz, dissous dans 100 cc. d'eau. Après quelques jours, on ajoute de l'eau, jusqu'à ce que la solution se trouble; le nitrile se dépose alors au bout de 24 heures, en aiguilles fusibles à 48^{gr},5. Sa saponification par la baryte forme le phénylcyanopropionate $[\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}(\text{CAz}) - \text{CH}^2\text{CO}^2]^2\text{Ba}$, accompagné de $2\text{CO}^2\text{Ba}$ et d'alcool.

L'action de 1 molécule KCAz sur l'éther benzylidène-malonique fournit l'éther phénylcyanopropionique, celle de 2 molécules, le sel de K correspondant; la réaction en solution alcoolique a lieu à 60°.



L'éther phénylcyanopropionique est un liquide oléagineux distillant à 176° (16^{mm}). L'acide phénylcyanopropionique, mis en liberté de son sel de potassium, cristallise dans l'alcool faible en fines aiguilles fusibles à 150°, peu solubles dans l'eau. Le sel $(\text{C}^{10}\text{H}^8\text{AzO}^2)^2\text{Ca} + 3\text{H}^2\text{O}$ cristallise en grandes aiguilles peu solubles dans l'eau froide; le sel déposé à chaud ne renferme que $2\text{H}^2\text{O}$. Le sel de Ba (+ $3\text{H}^2\text{O}$) est peu soluble à froid; le sel de Ag est assez soluble à chaud.

La saponification du nitrile par KOH concentré fournit l'acide



Chauffé dans le vide (22^{mm}), il fond à 170° et fournit à la distillation l'anhydride $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}^2 \cdot \text{CO} \end{array} \rangle \text{O}$, qui passe à 204-206°. Cet anhy-

dride est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu dans le benzène; il cristallise en fines aiguilles fusibles à 150°.

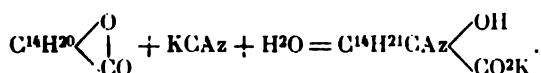
Ether éthylidène-malonique et KCAz. — *L'éther méthylcyan-*

propionique qui se forme à 50° en solution alcoolique est un liquide mobile, distillant à 105-106° (14^{mm}). L'*acide méthylecyanopropionique*

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CAzCO}_2\text{H}$ est bien moins stable que l'acide phény-

lique ; il donne très facilement de l'acide pyrotartrique par saponification.

Action de KCAz sur l'alantolactone. — La fixation a lieu par une ébullition prolongée de la solution alcoolique d'alantolactone avec KCAz en poudre. Après la distillation de l'alcool, il reste une masse savonneuse dont la solution donne avec HCl un précipité blanc, soluble dans la potasse avec dégagement de AzH_3 , insoluble dans CO_2Na^2 . La réaction a lieu d'après l'équation



Le produit formé d'abord est décomposé par HCl en donnant le lactonitrile $\text{C}^{14}\text{H}^{21}\text{CAz} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$ ou *hydro-alantolactonitrile* et non

l'acide correspondant, encore moins stable que l'acide alantique ; **mais les sels de cet acide sont stables.** Le *sel de sodium* est déliquescent et se dépose en grosses aiguilles par l'addition d'éthylate de sodium à la solution alcoolique de la lactone ; le *sel de Ba* est un précipité amorphe, cristallisable dans l'alcool aqueux en fines aiguilles ; le *sel de Ag* est un précipité insoluble.

L'action du sodium sur la solution alcoolique du nitrile transforme celui-ci en l'*amine* $\text{C}^{14}\text{H}^{21} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ | \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{AzH}_2 \end{array}$ par fixation de H_2O et de H^1 . Le sel de sodium de cet acide étant traité par HCl en sépare

l'*aminolactone* $\text{C}^{14}\text{H}^{21} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{CO} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{AzH}_2 \end{array}$ qui cristallise dans l'alcool en cristaux plumeux, fusibles à 171° en se décomposant. Il est possible

que ce corps ait pour constitution $\text{C}^{14}\text{H}^{21} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ | \\ \diagdown \text{CO} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array} > \text{Az}$. Le chloroplatinate est un précipité insoluble.

Acide hydralantolactone-carbonique $\text{C}^{14}\text{H}^{21} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{CO} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}$. — Cet acide, résultant de la saponification du nitrile par la potasse,

cristallise dans l'alcool en prismes incolores, fusibles à 137°; il distille vers 250° dans le vide (14^{mm}). Ses sels alcalins sont très solubles, ceux de Ba, Ca et Ag cristallisent par le refroidissement. Avec un excès de potasse, on obtient le sel de l'acide *hydranté-dicarbonique* $C^6H^4(OH)(CO^2H)^2$, dont les sels de Ba, Ca, Pb sont très peu solubles; l'acide libre est très instable et se transforme en lactone.

Action de KCAz sur la coumarine. — Une solution alcoolique de coumarine (*lactone oxyphénylacrylique*), additionnée d'une solution aqueuse de KCAz se colore en jaune et, par l'ébullition, dégage AzH^3 ; après distillation de l'alcool, saturation par HCl et agitation avec de l'éther, on obtient par évaporation de la solution étherée des cristaux incolores, fusibles vers 150°, qui sont formés

d'acide *o.-oxyphénylsuccinique* $C^6H^4 \begin{matrix} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}^2-\text{CO}^2\text{H} \\ | \\ \text{CO}^2\text{H} \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (2) \end{matrix}$ *résumé*

tant évidemment de la saponification spontanée du nitrile d'abord formé. Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther; sa solution est colorée en violet par $Fe^{2+}Cl^6$. En fondant il se transforme en anhydride, ce qui a déjà lieu lentement à 135°. La formation de cet anhydride montre qu'on a affaire à un dérivé succinique et non à un dérivé malonique (acide oxybenzylmalonique). Le sel de sodium est incristallisable; il est précipité à l'état amorphe par l'alcool. Le sel de Ca cristallise en fines aiguilles anhydres; le sel de Ba, peu soluble, comme le précédent, est en lamelles brillantes.

L'anhydride $C^6H^4(OH)-CH-CH^2.CO \begin{matrix} | \\ CO \end{matrix} \begin{matrix} | \\ O \end{matrix}$ cristallise dans l'éther en

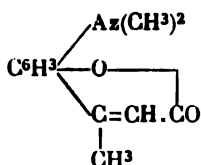
petites aiguilles fusibles à 134°, moins solubles que l'acide dans l'alcool et dans l'éther. Il distille en partie sans altération à 220° dans le vide (14^{mm}). L'eau le convertit lentement en acide. L'anhydride acétyl-*o.-oxyphénylsuccinique* (action du chlorure d'acétyle sur l'anhydride) est peu soluble dans l'éther et soluble dans le chloroforme d'où il cristallise en cristaux fusibles à 90°.

Les auteurs se proposent d'étudier les nitriles de ces dérivés carbonés au point de vue de leur transformation en imides.

ED. WILLM.

Sur les coumarines basiques; H. de PECHMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 277; 8.2.97). — La synthèse des coumarines au moyen des phénols et de l'éther acétacétique découverte précédemment par C. Duisberg et l'auteur, a été essayée avec les amidophénols.

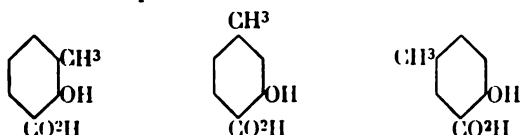
Le *m*-amidophénol et le diméthyl-*m*-amidophénol ont donné jusqu'ici par condensation avec l'éther acétacétique des composés en définis; le produit de condensation du diméthyl-*m*-amido-phénol qui est probablement une *diméthylamido-β-méthylcoumarine*



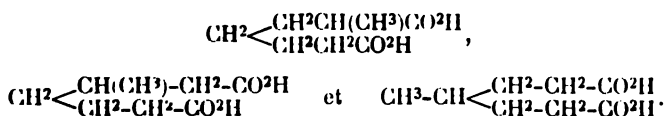
rist. dans l'alq. étendu en aig. jaunes à fluorescence verte, F. 143°; ces crist. qui renferment de l'eau, deviennent blancs à l'air sec et leur fluorescence vire au rouge. Leurs solutions dans l'alcool et l'éther sont douées d'une fluorescence violette. La nouvelle substance est une base qui fournit avec les ac. minéraux des sels et qui hauffée avec les alcalis donne un ac. coumarinique instable qui par une ébullition prolongée se transforme en ac. o.-coumarinique relativement stable.

F. REVERDIN.

Sur la réduction des acides phénolcarboniques : acides méthylpiméliques ; A. EINHORN et H. EHRET (*Lieb. Ann. Ch.*, . 295, p. 137-187 ; 26.2.97). Les acides crésotiques, soumis à l'action du sodium en présence d'alcool amylique, sont réduits comme l'autres acides phénolcarboniques [*Bull. (3)*, t. 14, p. 1134 et t. 16, p. 1566] et sont transformés en acides méthylpiméliques. Les acides ortho- méta- et para-



donnent ainsi les acides α, β et γ *méthylpiméliques*



Mais cette hydrogénation est fort peu active et est beaucoup plus complète si les acides crésotiques sont préalablement bromés.

Acide α-méthylpimélique. — On transforme l'acide o.-crésotique en acide dibromé en le traitant par le brome en solution acétique

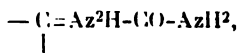
(aiguilles fusibles à 232°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool). On dissout cet acide bromé dans l'alcool amylique et on fait tomber cette solution dans de l'alcool amylique bouillant contenant du sodium (l'addition de l'acide bromé a lieu en trois fois, ainsi que l'introduction du sodium dans l'appareil). On continue l'opération comme pour la préparation de l'acide pimélique par l'acide salicylique (*loc cit.*).

L'acide méthylpimélique, qu'on obtient aussi par réduction de l'acide α -oxyvitique et par l'action du bromure de triméthylène sur l'éther α -cyanopropionique sodé (Zelinski et Generosow, t. 18, p. 1623) fond à 58°. — L'éther diéthylique est une huile distillant à 136-137° (23 mill.). La dianilide cristallise en aiguilles fusibles à 166-167° (la dianilide de l'acide pimélique fond à 155°).

Acide β -méthylpimélique. — Il fond à 48-49° et distille sans altération. Son sel de Ca cristallise en lamelles précipitables par l'alcool. L'éther diéthylique distille à 155-160° (25 mill.). La dianilide fond à 136°. Distillé avec de la chaux, l'acide β fournit la β -méthyl-

cyclohexanone $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{.CH-CH}_2\text{-CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{.CH}_2\text{-CH}_2 \end{array}$, huile incolore distillant à 163-

164°, qui donne, avec la semicarbazide, la semicarbazone



lamelles fusibles à 191-192°. Traitée par deux molécules d'aldéhyde benzoïque, la β méthylhexanone fournit la dibenzylidène-méthylhexanone aussi obtenue par M. O. Wallach (*Bull.* (3), t. 46, p. 196°; en aiguilles jaunes, fusibles à 121-122° à 125° d'après Wallach.

L'acide dibromo-*m*-crésotique, qui a servi à obtenir l'acide méthylpimélique, est en aiguilles feutrées, fusibles à 234°.

L'acide γ -méthylpimélique, obtenu par réduction de l'acide dibromo-*p*-crésotique (prismes fusibles à 204-205°), est cristallisable dans l'eau; il fond à 56-57° et distille sans altération. Son éther diéthylique distille à 160-167° (31 mill.). L'anilide cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 158-159°.

La γ -méthylcyclohexanone $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{-(CO)} \\ | \\ \text{CH}_3\text{.CH-CH}_2\text{-CH}_2 \end{array}$ distille à 163-

165°; sa semicarbazone cristallise dans le méthanol en prismes qui fondent à 199°.

ED. WILLM.

Sur l'acide hexahydroanthranilique; Alf. EINHORN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 295, p. 187 à 222; 26.2.97). — Cet acide a été pré-

paré et en partie étudié par MM. Einhorn et Meyenberg [*Bull.* (3), t. 14, p. 413]; plus tard, MM. Einhorn et Bull (*Bull.*, t. 16, p. 1515) ont montré sa transformation en hexaméthylène-o.-diamine en oxydant son amide $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{COAzH}^2 \end{smallmatrix}$ par le chlorure de chaux et hydratant le produit d'oxydation $C^7H^{12}Az^2O$. La constitution de ce produit intermédiaire n'a pas pu être nettement établie. Neuf formules sont possibles. La plus vraisemblable serait $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzH} \end{smallmatrix} > CO$, mais le corps n'est pas identique par ses réactions avec l'hexahydrophénylnurée, qui possède cette composition. Le corps $C^7H^{12}O$ est insoluble dans les alcalis, ce qui écarte les formules offrant un groupement OH. La formule $\dots \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ CO \end{smallmatrix} > AzH$ en ferait de l'acide O. hydrazinhexahydrobenzoïque, mais ses propriétés sont tout à fait différentes de celles de l'acide O. hydrazine-benzoïque de E. Fischer. De même, il n'y a pas d'analogie de propriétés entre le corps $C^7H^{12}O$, envisagé comme l'oxime de l'hexahydroanthranile $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ | \\ C = AzOH \end{smallmatrix}$ et l'oxime de l'anthranile $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ | \\ C = AzOH \end{smallmatrix}$. En fin de compte, la formule qui paraît devoir être adoptée, quoique non démontrée, est $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ > O \\ | \\ C = AzH \end{smallmatrix}$, dont la transformation en hexaméthylènediamine s'expliquerait par la formation intermédiaire d'un acide amidé $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{AzHCO}^2H \end{smallmatrix}$.

L'auteur expose ensuite les réactions auxquelles se prête l'o.-hexahydrophénylnèdiamine, réactions qui sont étudiées plus loin.

DÉRIVÉS ACYLIQUES DE L'ACIDE ET DE L'ÉTHÉR HEXAHYDRANTHRANILIQUES; Benj. BULL et A. GERNSHEIM (p. 201-208). — *Acide o.uréthanehexahydrobenzoïque* $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} CO^2H \\ \text{AzH} - CO^2C_2H_5 \end{smallmatrix}$. — On fait agir à 0°, 4 grammes d'éther chlorocarbonique sur 2 grammes d'acide hexahydranthranilique dissous dans la soude étendue, puis on acidule par HCl et l'on fait cristalliser le précipité dans l'éther acétique qui l'abandonne en aiguilles, fusibles à 158°, 5, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'acétone. Son éther cristallise en aiguilles radiées, fusibles à 59-60°.

L'acide benzoylhexahydranthranilique $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} CO^2H \\ \text{AzH} \end{smallmatrix} \cdot C^7H^5(O)$ obtenu par l'action du chlorure de benzoyle, cristallise dans l'alcool

aqueux en aiguilles incolores, fusibles à 220-221°. Son *éther* fond à 131° et cristallise en aiguilles dans un mélange de benzène et de ligroïne.

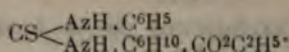
Phénylsulfohexahydranthranilate d'éthyle $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} < CO^2C^2H^5 \\ AzHSO^2C^2H^5 \end{smallmatrix}$

— Action du chlorure phénylsulfonique sur l'éther hexahydranthranilique. Prismes fusibles à 93°, solubles dans le benzène, l'alcool; insolubles dans l'eau.

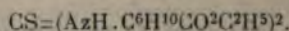
AUTRES DÉRIVÉS DE L'ACIDE HEXAHYDRANTHRANILIQUE; **A. EINHORN** et **Benj. BULL** (p. 203-209). — Le chloroplatinate et le chloraurate de l'acide sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Par contre, le chloroplatinate de l'éther hexahydranthranilique est presque insoluble dans l'eau, peu dans l'alcool, et se précipite en paillettes orangées, détonant à 219-220°.

Acide o.-p.-dinitrophénylhexahydrophénylamine-o.-carbonique $AzH \begin{smallmatrix} < C^6H^{10}.CO^2H \\ C^6H^3(AzO^2)^2 \end{smallmatrix}$. — Cristaux orangés, fusibles à 241°, déposés de la solution dans l'alcool bouillant additionné d'acide acétique. On l'obtient par l'action de la dinitrochlorobenzène sur l'acide hexahydranthranilique. Son *éther éthylique* cristallise en aiguilles d'un jaune verdâtre, fusibles à 136-137°.

L'*éther o.-phénylthio-uramidohexahydrobenzoïque*



— Addition de phénylsénévol à la solution de l'éther hexahydranthranilique dans l'acétone. Aiguilles microscopiques, fusibles à 162-163°. — *Éther thiocarbamidohexahydrobenzoïque*



— On fait bouillir 2 grammes d'éther hexahydranthranilique avec 5 grammes CS^2 et 5 grammes d'alcool absolu jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de H^2S (dix heures environ). La sulfo-urée cristallise par l'évaporation en aiguilles incolores, fusibles à 133°.

Amide hexahydranthranilique $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} < AzH^2 \\ COAzH^2 \end{smallmatrix}$. Elle ne se forme que partiellement par l'action à froid, sur l'éther correspondant, de AzH^3 concentré dans le méthanol; mais on l'obtient en opérant à 145° en tubes scellés. Après évaporation au bain-marie, puis dans le vide, elle se sépare, accompagnée d'une huile formée d'éther hexahydranthranilique non modifié et d'éther tétrahydrobenzoïque (produit par élimination de AzH^3 du dérivé anthranilique). Pour

purifier l'amide, on la fait cristalliser dans l'alcool absolu; elle se sépare en aiguilles feutrées, fusibles à 153°₅. Le *chloroplatinate* forme des paillettes presque insolubles, détonant à 234-237°. Le *bromhydrate* $C^7H^{14}Az^2O.HBr$ cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 257-259°. Le chlorhydrate fond à 251°.

SUR L'HEXAHYDROPHÉNYLÈNE-DIAMINE ET SES DÉRIVÉS; A. EINHORN et Benj. BULL (p. 209 à 222). — Le produit intermédiaire $C^7H^{12}Az^2O$ dont les auteurs rappellent la préparation (*loc. cit.*), donne un *dérivé nitrosé* $C^7H^{11}Az^2O.AzO$, poudre cristalline jaune, détonant à 35°, et un *dérivé benzoylé* $C^7H^{11}Az^2O.C^7H^5O$, obtenu par l'action du chlorure de benzoyle sur la solution du produit dans la pyridine vu son insolubilité dans les alcalis), cristallise en aiguilles feutrées, fusibles à 187°.

Hexahydrophénylène-diamine $C^6H^{10}(AzH^2)^2$. — On traite le composé $C^7H^{12}Az^2O$ par HCl concentré, puis on sature la solution par KOH solide et on épuise par l'éther; après dessiccation de la solution par KOH et par du sodium, on l'évapore. La base reste alors sous la forme d'une huile incolore, distillant à 183-185° (720^{mm}) et se concrétant dans un mélange réfrigérant; elle possède une forte odeur ammoniacale et attire CO^2 de l'air. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau. Le dibromhydrate est insoluble dans l'alcool et ne fond pas à 280°. Le *monobromhydrate* $C^6H^{11}Az^2.HBr$ cristallise dans l'alcool en petites tables, fusibles à 209-214°. Le *chloroplatinate*, très soluble dans l'eau, $C^6H^{11}Az^2.PtCl^6H^2$, cristallise dans l'alcool en aiguilles déliées. Le *picrate* se précipite en aiguilles exigeant 50,000 parties d'eau pour se dissoudre. — Le *carbamate*

$C^6H^{10} \begin{cases} AzH^3.O \\ AzH.CO \end{cases}$ se précipite lorsqu'on fait passer un courant de

CO^2 dans une solution étherée de la diamine. Il se sublime à 170-178°. Il se dissout facilement dans l'eau, lentement dans l'alcool et ne cristallise pas dans ces solutions. Le *dérivé diacétyl*

$C^6H^{10} \begin{cases} AzHC^2H^3O \\ AzHC^2H^3O \end{cases}$ cristallise en aiguilles fusibles à 260-261° et su-

blimables. Le *dérivé diphenylsulfonique* $C^{18}H^{22}Az^2S^2O^4$, produit par la diamine et le chlorure phénylsulfonique, cristallise dans l'acide acétique en aiguilles feutrées, fusibles à 155°, solubles dans l'alcool.

Hexahydrophénylénurée $C^6H^{10} \begin{smallmatrix} AzH \\ AzH \end{smallmatrix} > CO$. — Action du phosphore sur la diamine refroidie et dissoute dans la soude. Cristallise dans l'éther acétique en tables ou prismes, fusibles à 230-231° et subli-

mables. Elle a le même point de fusion que son isomère $C^7H^{12}Az^2O$, mais est deux fois plus soluble dans l'éther acétique et ne donne pas le dérivé benzoylé signalé plus haut. — L'aldéhyde benzoïque (2 mol.) donne avec l'hexahydrophénylènediamine un produit qui cristallise dans l'alcool en courtes aiguilles, fusibles à $132^{\circ},5$, qui con-

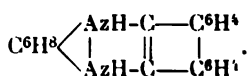
tituent le *phénylhexahydrobenzylimidazol* $C^6H^{10} \begin{matrix} \text{Az} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Az} \quad \text{C} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \end{matrix}$.

On n'a pu observer la formation de mono- et de dibenzylidène- α -hexahydrophénylène-diamine, correspondantes aux produits que fournit l' α -phénylène-diamine [Hinsberg et Koller, *Bull.* (3), t. 16, p. 1467].

B.-hexahydro- $\alpha\beta$ -diphénylquinoxaline $C^6H^{10} \begin{matrix} \text{Az} = \text{C} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Az} = \text{C} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \end{matrix}$ -

Elle se produit par l'action du benzile sur l'hexaphénylène-diamine, en solution alcoolique, au bain-marie, et cristallise en prismes ~~rares~~ jaunes, fusibles à $167-169^{\circ}$ et sublimes. Elle se dissout dans HCl et dans SO^4H^2 avec une couleur rouge; l'eau précipite du benzile de la solution. Traitée en solution étherée par le gaz HCl sec, elle fournit un sel jaune, sans doute le dichlorhydrate qui, par des lavages à l'éther, devient rouge, sans doute en se transformant en monochlorhydrate.

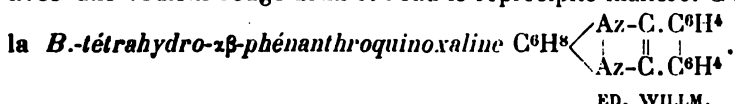
B.-tétrahydro- $\alpha\beta$ -phénanthro- n -dihydroquinoxaline



— Elle se produit lorsqu'on fait bouillir de la phénanthraquinone avec l'hexahydrophénylène-diamine, en solution dans le méthanol et cristallise par la concentration en aiguilles orangées qui fondent à $145^{\circ},5$. Elle se dissout dans SO^4H^2 et dans HCl concentré avec une couleur verte. Traitée en solution pyridique par le chlorure d'acétyle, elle fournit le dérivé *monacétylé* (un seul groupe AzH se prête donc à la substitution). Ce dérivé cristallise dans l'éther acétique en cristaux mamelonnés blancs, devenant rouges à 140° , et fondant à $163-165^{\circ}$.

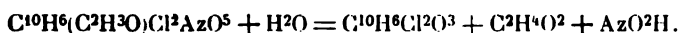
La tétrahydrophénanthrodihydroquinoxaline perd facilement H^2 sous l'influence des acides minéraux étendus et de l'acide acétique, à chaud; le produit formé, après quelque temps d'ébullition, se dépose en aiguilles d'un jaune pâle, fusibles à $202-204^{\circ}$, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'acide chlorhydrique. Il se dissout dans SO^4H^2

avec une couleur rouge brun et l'eau le reprécipite inaltéré. C'est

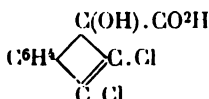


Transformation de la nitro-β-naphtoquinone en dérivés indéniques; Th. ZINCKE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 295, p. 1-6; 16.2.97).

— Le dérivé acétylé $C^{10}H^6(C^2H^3O)Cl^2AzO^5$ de l'acide dichloronitréthylbenzoylcarbonique, résultant de l'action du chlore, puis de l'eau sur la nitro-β-naphtoquinone (*Bull.* (3), t. 10, p. 322, t. 12, p. 620) est décomposé par la soude faible d'après l'équation

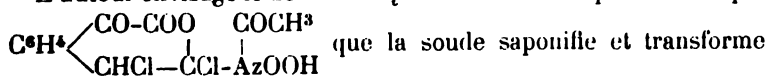


On arrose le dérivé acétylé en poudre avec de la soude à 10 0/0 et on ajoute assez d'alcool pour dissoudre le produit; on sursature alors par un acide et on enlève par l'éther le produit formé, qui constitue l'acide dichlorindéneoxycarbonique



Ce corps cristallise dans HCl étendu en longues aiguilles. L'éther méthylique fond à 137-138°. L'acide chromique le transforme en dichlorindone.

L'auteur envisage le dérivé acétylé comme un composé lactonique



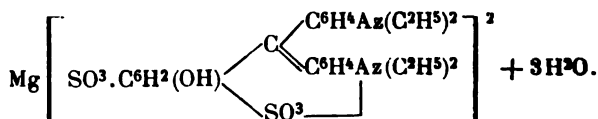
d'abord en un composé intermédiaire $C^6H^4 \begin{matrix} \swarrow C(OH)^2-CO^2H \\ \searrow CCl-CClH \end{matrix}$ qui, en perdant H^2O , fournit alors le dérivé indénique.

Le dérivé acétylé de l'acide chloronitrométhoxyéthylbenzoylcarbonique n'est pas transformé en dérivé indénique par la soude qui lui enlève simplement l'acétyle.

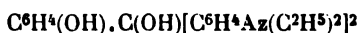
ED. WILLM.

Sur le bleu patenté; Ern. et Hugo ERDMANN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 294, p. 376-392; 23.1.97). — Cette matière a fait récemment l'objet d'un mémoire de M. P. Fritsch (*Bull.*, t. 18, p. 381). Le présent travail est tiré d'un brevet des auteurs du 8 juin 1891. —

Le produit commercial est un sel de magnésium qui a pour composition :



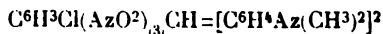
Ces $3\text{H}^2\text{O}$ ne s'éliminent qu'à $160-170^\circ$. Ce n'est pas un sel acide comme pourrait le faire croire sa formule, car traité par l'eau de baryte bouillante, puis par CO^2 , il conserve la même composition. — Traité par HCl ou par une ébullition prolongée, il est converti en *m.-oxytétréthyl-p.-diamidotriphénylcarbinol*



que AzH^3 sépare sous forme d'un volumineux précipité vert clair. — Par l'ébullition avec de la soude, le bleu patenté donne de la diéthylamine et une matière colorante très soluble qui paraît être le dérivé sulfoné d'un isomère de l'amine.

La *m.-nitrobenzaldéhyde* et la diéthylaniline chauffées avec de l'acide oxalique déshydraté (Meister, Lucius et Brunning, Pat. du 18 août 1888) fournissent le dérivé leuconitré du vert brillant $\text{AzO}^2\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}[\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)^2]^2$, aiguilles jaunes fusibles à $95-96^\circ$. Réduit par SnCl^2 , puis traité par $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ et enfin par PbO^2 , ce dérivé fournit une matière colorante dont le sel de Mg est identique avec le bleu patenté ci-dessus.

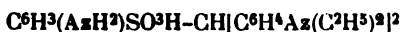
Synthèse du bleu patenté par l'aldéhyde p.-chlorobenzoiïque. — Cette aldéhyde est d'abord nitrée, puis transformée en dérivé sulfoné $\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)_{(3)} \begin{array}{l} \text{SO}^3\text{Na} \text{ (4)} \\ \text{COH} \text{ (1)} \end{array}$ par l'action de SO^3Na^2 . Le dérivé nitro-sulfoné cristallise avec $4\text{H}^2\text{O}$ en lamelles jaunes. Le dérivé amido-sulfoné obtenu par sa réduction cristallise en prismes incolores avec $1\text{H}^2\text{O}$. Il est transformé en oxydérivé par diazotation suivie de l'action de l'eau. L'alcool méthylique transforme le dérivé diazoïque en *acide méthoxybenzaldéhydysulfonique*, dont le sel de Na cristallise avec $4\text{H}^2\text{O}$ et le sel de K avec $1\text{H}^2\text{O}$. — L'aldéhyde chloronitrobenzoïque donne avec la diméthylaniline et l'acide oxalique sec la leucobase du vert malachite chloronitré



qui cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles jaune d'or, fusibles à $167-167,5^\circ$. Le dérivé sulfoné s'obtient soit par échange du chlore

ar SO^3H (à l'aide de SO^3K^2), soit en combinant l'acide nitrobenaldéhyde-sulfonique avec la diméthylaniline.

Le dérivé amidoleucosulfoné du vert brillant

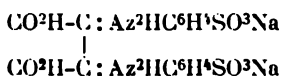


obtient par réduction du dérivé nitré correspondant dont les sels calins cristallisent en lamelles brillantes. C'est un acide très **ible**, qui est enlevé à ses solutions alcalines par le chloroforme.

L'**oxyleuco-dérivé**, obtenu par voie de diazotation à l'aide de cet **ide amidé** est un acide tout aussi faible. C'est un précipité **essant** rapidement à l'air ; son sel de sodium se présente en **melles molles**. — On l'obtient aussi par l'acide oxybenzaldéhyde-**lfonique**, la diéthylaniline et l'acide oxalique. Traité par l'acide **lfurique fumant** (à 20 0/0 SO^3), il donne un **dérivé disulfoné** qui **rydé** par PbO^2 , puis transformé en sel de magnésium donne un **roduit** identique au **bleu patenté**, auquel l'auteur assigne la cons-
tution indiquée au début de l'article.

ED. WILLM.

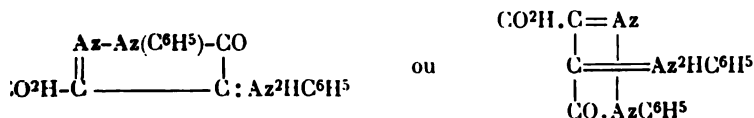
Sur la constitution de la tartrazine ; R. ANSCHUTZ (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 294, p. 219-243 ; 23.1.97). — Le nom de tartrazine a **té donné** par MM. Ziegler et Locher à des matières colorantes **btenu**es par l'action des acides phényl-, crésyl-, naphthylhydrazine-**ulfoniques** sur l'acide dioxytartrique [*Bull.* (2), t. 48, p. 310]. Ces **uteurs** ont donné à la tartrazine phénylique la formule



ui n'est appuyée sur aucune analyse ; par contre ils ont analysé **osazone** obtenue par l'acide dioxytartrique et la phénylhydrazine,

soit $\text{CO}^2\text{H}-\text{C} : \text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5$
oit $\text{CO}^2\text{H}-\text{C} : \text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5$. M. Knorr a fait voir ensuite que cet **acide**

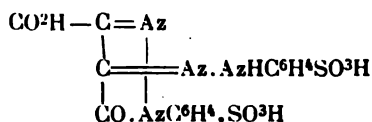
iphenylizine-dioxytartrique se transforme déjà par cristallisation **ans** l'acide acétique en un **anhydride interne**, l'**acide phénylhy-
-razine-cétophényl-pyrazolone-carbonique**



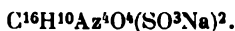
ue MM. Ziegler et Locher ont décrit comme un anhydride acétyl-**iphenylhydrazine-dioxytartrique**.

L'éther dioxosuccinique $\begin{array}{c} \text{CO-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \\ | \\ \text{CO-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$ quel l'auteur a obtenu avec

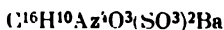
M. Porlato, fixe 2 molécules de phénylhydrazine et le produit d'addition donne facilement par perte d'eau l'osazone correspondante [Bull. (3), t. 8, p. 1306]. On obtient ainsi trois osazones isomériques, d'un *jaune d'ambre*, que l'action de l'acide acétique à chaud transforme en une pyrazolone *rouge*, fusible à 154°. La tartrazine étant d'un rouge de feu, l'auteur a été amené à penser qu'elle constitue non une osazone, mais une pyrazolone. — L'analyse de la tartrazine fournie par le Badisch. Anilin Fabrik a conduit à la formule brute $\text{C}^{16}\text{H}^9\text{Az}^4\text{S}^2\text{Na}^3\text{O}^9$ qui représente le *sel trisodique* de l'acide tartrazique



Ce sel est très soluble dans l'eau, le *sel disodique*

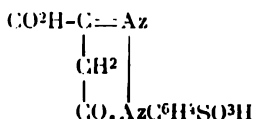


est peu soluble et plus facile à obtenir pur; il se sépare en fines aiguilles moins colorées, par saturation au tiers du sel trisodique par HCl. Le *sel tribarytique* $(\text{C}^{16}\text{H}^9\text{Az}^4\text{S}^2\text{O}^9)^2\text{Ba}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$, obtenu par double décomposition à chaud, cristallise par le refroidissement en cristaux d'un orangé foncé. Le *sel dibarytique*



est un précipité cristallin plus jaune.

Formation de la tartrazine à l'aide de l'éther acétyloxalique. — Ce procédé a été breveté, en 1893, par M. Ziegler, qui fait agir le phénylhydrazine-p.-sulfonate de sodium sur cet éther. Il ne se forme pas une osazone, comme l'admet ce chimiste, mais une hydrazone qui se transforme lentement par perte d'alcool en une pyrazolone; une température de 100° active cette transformation qui se manifeste par le dépôt du sel-éther de sodium de la *1-p.-sulfoxyphényl-3-carboxyle pyrazolone* ou, pour abrégé, *acide tartrazinogène-sulfonique*



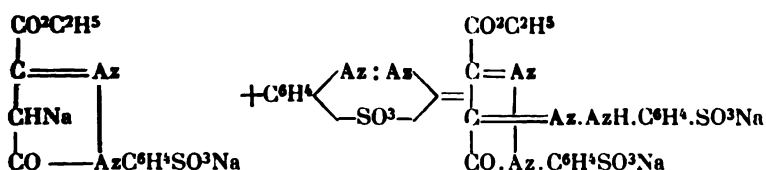
Le sel $\text{CO}^2\text{C}^6\text{H}^5\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{OSO}^3\text{Na}$ est une poudre cristalline incolore, dont la solution aqueuse, qui est acide, donne avec Fe^3Cl^6 une coloration violette. Son caractère acide est très marqué ; il est dû au groupement $-\text{Az}=\text{C}.\text{CH}^3-\text{CO}$.

Le sel d'argent $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{SO}^6\text{Ag}$ se dépose par le refroidissement en petits cristaux. Le sel $(\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{SO}^6)^2\text{Ba}$ est amorphe. La saponification du sel-éther par 2 molécules NaOH fournit, après addition de HCl , le sel acide de sodium



qui se dépose par le refroidissement en petites aiguilles presque insolubles dans l'eau froide ; ce sel peut encore échanger 2H pour 2Na . Le tartrazinogène-sulfonate monoargentique $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Az}^2\text{SO}^6\text{Ag}$ préparé à chaud se dépose lentement en prismes incolores. Le sel monobarytique $(\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Az}^2\text{SO}^6)^2\text{Ba}$ est un précipité cristallin.

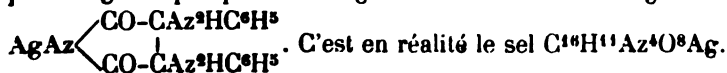
Lorsqu'on ajoute la diazide de l'acide sulfanilique au tartrazinogène-éther-sulfonate disodique, on obtient l'éther du tartrazinate disodique :



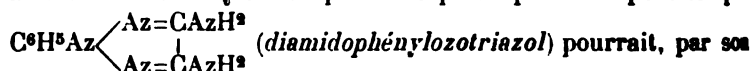
Le produit se précipite par addition de sel marin à la solution. Le sel éther disodique est plus jaune que le sel acide disodique ; il est assez soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool. — Saponifié par la soude, il donne le tartrazinate trisodique.

Sur la 1-phényl-3-carboxyl-4-phénylhydrazonepyrazolone ou acide phénylhydrazine-cétophénylpyrazolone-carbonique de Knorr.

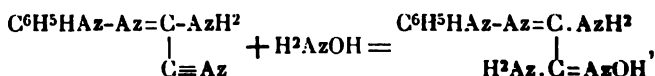
— Ce composé est un anhydride de l'acide diphenylizine-dioxytartrique (voir plus haut). Ce dernier acide fournit un sel diammonique jaune clair qui, en perdant AzH^3 , donne le sel monammonique orangé. En réalité, il perd en même temps H^2O et donne le sel ammonique de l'anhydride, c'est-à-dire de la pyrazolone correspondante. Ce sel monoammonique donne avec AzO^3Ag un précipité rouge brique que MM. Ziegler et Locher ont envisagé comme



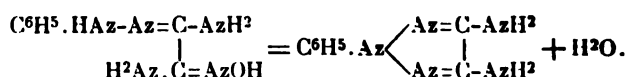
Sur le diamidophénylosotriazol; J. THIELE et K. SCHLEUSSNER (*Lieb. Am. Ch.*, t. 295, p. 129-172; 26.2.97). — On ne connaît pas encore l'hydrure d'azote AzH^3 . AzH . AzH^3 (*prozane*) ni ses dérivés alcoylés. On pouvait espérer qu'un composé tel que



dédoublément, fournir le *phénylprozane* C^6H^5 . $\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^3 \\ \text{AzH}^3 \end{smallmatrix}$. Ce dérivé diamidé a pu être obtenu en préparant d'abord l'*oxalène-phénylhydrazimidoxime* par fixation d'hydroxylamine sur la dicyanophénylhydrazine :



puis chauffant ce corps sous pression avec de l'eau :

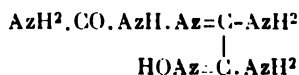


Le diamidophénylosotriazol n'a pas pu être dédoublé dans le sens cherché, mais il donne lieu à d'autres réactions intéressantes qui sont étudiées plus loin. Les auteurs ont cherché, d'autre part, à

obtenir un *diamidotriazol* $\text{AzH} \begin{cases} \text{Az}=\text{CAzH}^3 \\ \text{Az}=\text{CAzH}^3 \end{cases}$ par l'action du cyano-gène sur l'amidoguanidine ou sur la semicarbazide; la première a fourni un corps complexe non en relation avec le corps cherché. La semicarbazide fixe C^2Az^2 pour donner le composé



donnant avec l'hydroxylamine l'amidoxime



mais ce corps ne fournit pas le diamidotriazol cherché, par l'action de l'eau, mais d'autres composés $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^2$ et $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{Az}^3\text{O}^7$.

I. DÉRIVÉS DU PHÉNYLOSOTRIAZOL. — *Oxalène-phénylhydrazidamidoxime*. — On chauffe au bain-marie une solution de dicyanophénylhydrazine avec une solution aqueuse d'hydroxylamine. L'amidoxime, peu soluble dans l'alcool, se dépose bientôt en lamelles

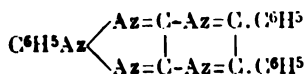
brillantes, fusibles à 174°, très peu solubles dans l'eau, solubles dans l'éther acétique. Elle se dissout dans la potasse et la solution rougit à l'air. Elle donne un *dérivé monoacétylé*, lamelles très oxydables, fusibles à 146°. La transformation de l'amidoxime en diamidophénylosotriazol a lieu facilement lorsqu'on la chauffe en autoclave vers 150° avec six fois son poids d'eau. Le diamidophénylosotriazol est peu soluble dans l'eau et dans la ligroïne, soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène. Il cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles qui fondent à 143°. Sa solution aqueuse est neutre, réductrice et donne avec le brome ou $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^6$ une coloration indigo foncé. Sa solution alcaline rougit à l'air et donne à 150-200° un produit brun à peu près insoluble dans tous les dissolvants neutres. La potasse en fusion ne le décompose que lentement. L'acide chlorhydrique fumant est presque sans action à 150°; la décomposition n'est complète qu'à 200°. Le chlorhydrate $\text{C}^8\text{Az}^5\text{H}^9\text{HCl}$ cristallise en lamelles incolores, dissociables par l'eau, fusibles à 210°. Le *picrate* est en aiguilles jaunes, solubles dans l'eau et fusibles à 153°. Le *sulfate* ($\text{C}^8\text{Az}^5\text{H}^9$), SO^4H^2 est en cristaux tabulaires peu solubles dans l'eau froide. La *combinaison* $\text{C}^8\text{Az}^5\text{H}^9$. AzO^3Ag cristallise en lamelles; ses solutions acides se colorent en bleu.

Le *dérivé sulfoné* $\text{SO}^3\text{HC}^6\text{H}^4\text{Az}(\text{Az}^2\text{C}^2\text{Az}^2\text{H}^4)$, s'obtient par dissolution dans $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$ et précipitation par l'eau dans laquelle il cristallise en aiguilles incolores, très peu solubles. Sa solution est colorée en brun par le brome, non par $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^6$. Son sel de Na est en tables peu solubles. Le *sel d'ammonium* $\text{C}^8\text{Az}^5\text{H}^9\text{SO}^3\text{AzH}^4$, plus soluble, cristallise en aiguilles.

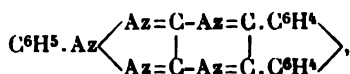


amorphe produit par l'addition de $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^6$ à la solution chlorhydrique de diamidophénylosotriazol. L'alcool seul la dissout en petite quantité avec une couleur verte, mais la solution est très altérable. Arrosée de SnCl^3 elle donne un *leucodérivé* $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{Az}^{10} + \text{H}^2\text{O}$ que l'eau bouillante dissout et abandonne par le refroidissement en fines aiguilles incolores, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; anhydre, ce dérivé fond à 175°; hydraté, il fond d'abord à 128°, se solidifie et fond de nouveau à 180-185°.

Le diamidophénylosotriazol fournit avec les *o*-dicétones des dérivés de la *quinoxaline*, avec élimination de $2\text{H}^2\text{O}$. Ainsi, avec *e benzile* C^6H^5 .CO-CO C^6H^5 , on obtient

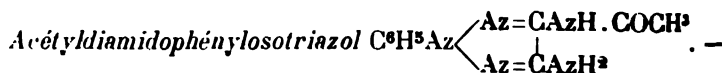


qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles **fusibles à 217°**, insolubles dans les acides et les alcalis et dans l'eau, **solubles dans l'éther** et le benzène, et donnant avec SO^4H^2 une coloration **violette**. Avec la *phénanthraquinone*, on obtient le produit

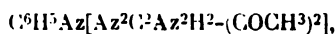


aiguilles brunâtres fusibles à 289°, solubles dans l'aniline d'où l'éther les reprécipite. Coloration indigo avec SO^4H^2 .

L'aldéhyde benzoïque et le diamidotriazol dissous dans l'acide acétique, donnent à l'ébullition le *dibenzylidène-diamidophénylosotriazol* $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} \begin{array}{c} \text{Az}=\text{C}-\text{Az}=\text{CH}.\text{C}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{Az}=\text{C}-\text{Az}=\text{CH}.\text{C}^6\text{H}^5 \end{array}$, petits prismes jaunes, fusibles à 162°, insolubles dans les alcalis et dans les acides étendus, peu solubles dans l'alcool et l'éther, plus dans le benzène et surtout dans le chloroforme et le toluène bouillant. Avec l'aldéhyde salicylique, on obtient de même le *dioxybenzylidène-diamidophénylosotriazol* $\text{C}^{22}\text{Az}^5\text{H}^{17}\text{O}^2$, aiguilles jaunes, fusibles à 210°.



Se forme par une ébullition prolongée du diamidotriazol avec l'acide acétique pur, ou en le chauffant vers 200° avec le dérivé diacétylé. Il cristallise dans l'eau ou dans l'alcool faible en aiguilles incolores, fusibles à 186°. Le dérivé *diacétylé*

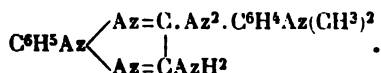


s'obtient par l'action de l'anhydride acétique; prismes courts solubles dans l'alcool, peu dans l'eau froide, fusibles à 206°. Il est soluble dans la soude étendue et en est précipité par CO^2 .

Le dérivé *dibenzoylé* $\text{C}^8\text{H}^7\text{Az}^5(\text{C}^7\text{H}^5\text{O})^2$, produit avec le chlorure de benzoyle, fond à 242° et cristallise en petites tables insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool chaud.

L'action de l'acide azoteux sur le diamidotriazol fournit l'*amido-diazophénylosotriazol* $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} \begin{array}{c} \text{Az}=\text{C}-\text{Az}=\text{AzOH} \\ | \\ \text{Az}=\text{C}-\text{AzH}^2 \end{array}$ que l'acide picrique précipite en aiguilles jaunes de *picrate*, solubles dans l'eau chaude et fondant à 121° en se décomposant. La solution du dérivé diazoïque fournit une solution acétique de *diméthylaniline* en pré-

cipité floconneux rouge cinabre cristallisable dans l'alcool chaud en aiguilles rouges, qui fondent à 243° et qui renferment

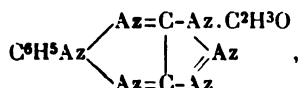


Phénylosotriazolazimide $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} \begin{cases} \text{Az}=\text{C} \cdot \text{AzH} \\ \text{Az}=\text{C} \cdot \text{Az} \end{cases} \text{Az}$. — Cet anhy-

dride du dérivé diazoïque ci-dessus se forme à la longue dans sa solution chlorhydrique, plus rapidement lorsqu'on chauffe celle-ci à 100° avec addition d'acétate de sodium. L'azimide formée lentement se dépose en cristaux incolores, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, le benzène chaud; elle brunit à 130-140° et déflagre à 147°. Traitée par le chlorure d'acétyle, elle donne le *chlorure d'acétyldiazophénylosotriazol*

$\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} \begin{cases} \text{Az}=\text{C} \cdot \text{Az}^2\text{Cl} \\ \text{Az}=\text{C} \cdot \text{AzH}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}) \end{cases}$ qui est soluble dans l'eau et fond à 150-155°.

Pour obtenir la *phénylosotriazolacétylazimide*



il faut partir de l'acétyldiamidophénylosotriazol, qu'on transforme en sulfate diazoïque, puis on décompose celui-ci par l'acétate de sodium; on lave le précipité à l'eau, puis à l'alcool. Elle est jaune et détone à 160°. Une détermination cryoscopique (dans le nitrobenzène) confirme la formule simple $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}$. Elle est convertie par HCl en chlorure acétyldiazoïque. Traitée par l'alcool bouillant, l'acétylazimide est convertie, avec dégagement d'azote et d'aldé-

hyde, en *acétylamidophénylosotriazol* $\begin{matrix} =\text{C} \cdot \text{AzHC}^2\text{H}^3\text{O} \\ =\text{CH} \end{matrix}$, aiguilles

incolores, fusibles à 166°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène bouillant et que la soude étendue saponifie facilement en produisant l'*amidophénylosotriazol* $\begin{matrix} =\text{C} \cdot \text{AzH}^2 \\ =\text{CH} \end{matrix}$.

Celui-ci cristallise dans l'eau chaude en aiguilles délicates, fusibles à 70°, solubles dans l'alcool et dans le benzène; il donne des sels avec les acides et peut fournir un dérivé diazoïque qui donne des matières colorantes azoïques orangées.

Dans la préparation du diamidophénylosotriazol par l'oxalène-

phénylhydrazidamidoxime, il se forme, en même temps, une résine renfermant encore du diamidotriazol, mais en outre de l'*oxyamide*

phénylosotriazol $C^6H^5.Az \begin{cases} Az=C.OH \\ Az=C.AzH^2 \end{cases}$. Dissoute dans CO^2Na^2 ,

la solution abandonne du diamidotriazol à l'éther, tandis que le dérivé oxyamidé reste dissous et peut être enlevé par l'éther après addition de HCl. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans le benzène, l'acétone et le chloroforme et cristallise en aiguilles incolores qui fondent à 181° en se décomposant. Il se dissout difficilement dans les acides étendus, facilement dans les alcalis. Sa solution aqueuse est acide. Il donne avec Fe^2Cl^6 une belle couleur violette, matière colorante soluble dans l'alcool et dans l'éther, détruite par les acides et virant au bleu foncé par les alcalis. L'aldéhyde benzoïque transforme l'oxamidotriazol en *benzylidénoxamidophénylosotriazol* $C^6H^5.Az \begin{cases} Az=COH \\ Az=C-Az=CHC^6H^5 \end{cases}$ qui cristallise dans

l'acide acétique ou dans l'alcool faible et qui fond à 173° . Traité par l'acide azoteux, l'oxamidotriazol fournit le *diazo-oxyphénylosotriazol* $C^6H^5.Az \begin{cases} Az=C.OH \\ Az=C-Az^2OH \end{cases}$, moins stable que le dérivé diazoïque de la diamide. Sa solution sulfurique, traitée par du cuivre pulvérisé, dégage déjà à froid de l'azote et l'éther enlève alors à la solution un composé cristallisable en longues aiguilles incolores,

fusibles à 124° , le *monoxyphénylosotriazol* $C^6H^5.Az \begin{cases} Az=COH \\ Az-CH \end{cases}$;

on aurait dû obtenir le *dioxydérivé*, mais il est probable que l'alcool qui avait été employé dans la préparation du dérivé diazoïque avait agi comme réducteur.

Le dérivé diazoïque donne, avec la β -*naphtylamine* une matière colorante azoïque brune $C^6H^5.Az \begin{cases} Az-C-Az^2C^{10}H^6AzH^2 \\ Az-COH \end{cases}$ soluble dans l'ammoniaque en rose et dans SO^4H^2 en bleu indigo.

II. ACTION DU CYANOGENÈ SUR L'AMIDOGUANIDINE ET SUR LA SEMICARBAZIDE. — L'amidoguanidine libre fixe le cyanogène ; avec une solution aqueuse, la réaction paraît très complexe. Avec une solution alcoolique, les résultats sont meilleurs. Une solution alcoolique de nitrate d'amidoguanidine, additionnée de potasse alcoolique en quantité théorique, absorbe rapidement le cyanogène. La solution acidulée par AzO^3H donne alors des cristaux de nitrate ammonique et un composé $C^4H^{10}Az^{12}O^6$ qui cristallise dans l'eau en aiguilles

incolores, fusibles à 223°, qui constituent, sans doute, le *nitrate de cyanosemicarbazide*

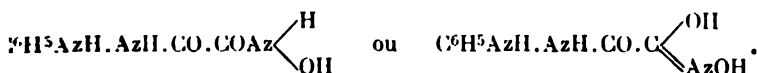


Cyanogène et semicarbazide. — On a fait passer un courant de C^3H^3 dans une solution de chlorhydrate de semicarbazide sursaturée de potasse, en agitant constamment. Il s'est formé un précipité qu'on a lavé à l'eau froide, puis qu'on a fait cristalliser dans l'eau chaude. On a ainsi obtenu des faisceaux d'aiguilles incolores.

C'est la *dicyanosemicarbazide* $\text{AzH}^2.\text{CO}.\text{AzH}.\text{Az} = \text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{CAz} \end{smallmatrix}$; elle

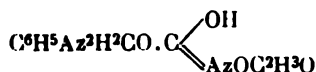
est décomposée par la chaleur et se dissout dans les acides minéraux. Elle donne une *amidoxime* $\text{C}^3\text{H}^3\text{Az}^2\text{O}^2$ qui lui ressemble en tous points et qui donne naissance, par l'action de l'eau, comme on l'a dit plus haut, à deux composés $\text{C}^3\text{H}^3\text{Az}^2\text{O}^2$ (amidoxime moins AzH^2) et $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^7$. Le premier, produit à 160° et précipité par l'acide acétique est blanc, très peu soluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et dans les acides minéraux. Il cristallise dans l'eau bouillante; les cristaux sont infusibles et insolubles dans les liquides organiques. La soude n'a que peu d'action à 180°; à cette température, HCl en sépare de l'hydrazine. — Le composé $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^7$ est très soluble dans l'eau et précipitable par l'alcool en aiguilles soyeuses infusibles; sa solution aqueuse est colorée en rose par le brome. L'hypobromite de sodium le décompose avec dégagement l'azote, et SO^4H^2 avec dégagement d'azote et de CO^2 .

III. DÉRIVÉS DE L'ACIDE PHÉNYLHYDRAZINOXALIQUE. — L'action de l'hydroxylamine (2 moléc.) sur l'éther de cet acide fournit l'*acide phénylhydrazidoxalhydrexamique*

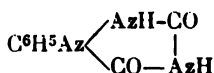


Le composé est soluble dans l'eau bouillante, très peu dans les autres dissolvants neutres; cristallisé dans l'eau, il fond à 172°. Précipité de ses solutions alcalines par l'acide acétique, il fond à 78-180°. Chauffé en tubes scellés avec de l'alcool, il fournit la *phénylhydrazidoxalamide* $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{H}^2.\text{C}^2\text{O}^2.\text{AzH}^2$, cristaux jaunes, fusibles à 230-233° en se décomposant.

L'*acide phénylhydrazidoxalacétylhydroxamique*



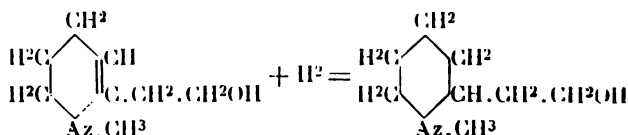
produit par l'action de l'anhydride acétique cristallise dans l'acide acétique en cristaux jaunes fusibles à 147°, à peine solubles dans l'eau et dans l'alcool. On n'a pas pu provoquer de dédoublement en phényldioxyosotriazol et acide acétique, mais bien (par l'action de la diméthylaniline) en acide acétique et *phénylurazol*



de M. Pinner [*Bull.* (2) 49, 379] de sorte qu'il y a eu en même temps transposition moléculaire. Ce phénylurazol cristallise dans l'eau en lamelles fusibles à 262°; la potasse alcoolique le dédouble en 2CO², 2AzH³ et C⁶H⁵Az²H³. Le sel monosodique C⁶H⁵Az³O²Na est neutre et cristallise en aiguilles peu solubles dans l'alcool; le sel disodique C⁶H⁵Az³O²Na², est pulvérulent et s'obtient par l'éthylate de sodium. Le diacétylphénylurazol C⁶H⁵Az³O²(C²H³O)² s'obtient par l'action de l'anhydride acétique; il fond à 162-163° (Pinner a indiqué 141-149°, ce qui est une erreur). L'eau bouillante le dédouble en acide acétique et monacétylphénylurazol C⁶H⁵Az³O².C²H³O qui cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 170°, acides au tournesol.

ED. WILLM.

Synthèse de dérivés pyridiques tétrahydrogénés et leur transformation en dérivés de la pipéridine; A. LIPP [*Lieb. Ann. Ch.*, t. 294, p. 135 à 164 (23.1.97); voir (1^{re} partie), *Bull.*, 3^e série, t. 16, p. 786]. — *n*.-Méthyl-Δ²-tétrahydro-α-oxéthylène-pyridine. L'auteur a déjà, dans une note préalable, fait connaître cet isomère de la tropine [*Bull.* (3), t. 8, p. 1261]; sa densité à 0° = 0,96007. Elle est facilement réduite en solution alcoolique par le sodium pour donner la *n*.-méthyl-oxéthylène-pipéridine ou *n*.-méthylpipérolalkine



Cette base hydrogénée devrait être identique avec celle que M. Ladenburg a obtenue par réduction, puis méthylation de la picolylalkine et qu'il a nommé hydrotropine. Néanmoins elle en diffère sur plusieurs points. La base de l'auteur est un liquide sirupeux, possédant une légère odeur ammoniacale, soluble dans l'eau

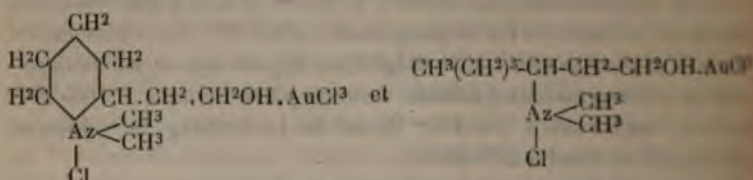
ode, brunissant le curcuma, un peu moins soluble dans l'éther, miscible avec la vapeur d'eau. A 20°, elle devient plus épaisse, mais ne se concrète pas; $D = 0,96727$ à 0°. Elle distille à 214°, 5-6,5 (720^{mm}); la base de M. Ladenburg bout à 226° (corr. à 232°, 5) et se concrète par le froid. Le *chlorhydrate* est déliquescent; le *chloroplatinate* n'a été obtenu qu'à l'état huileux. Le *chloraurate* $\text{H}^{14}\text{OAz}(\text{CH}_3)\text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ se dépose lentement en amas mamelonnés de petites aiguilles ou de lamelles assez solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. L'évaporation de son eau-mère abandonne le même sel avec une molécule d'eau; le sel anhydre fond à 125-128°; le sel hydraté à 72-73° après dessiccation sur SO_4H_2 , à 97-98° et non à 126° (le chlorate de la base de Ladenburg fond à 169-170°). Le *chloromercurate* $\text{C}_7\text{H}^{14} \cdot \text{OAz}(\text{CH}_3) \cdot \text{HCl} \cdot 6\text{HgCl}_2$ se dépose par le refroidissement en petits cristaux brillants, fondant partiellement à 166-167° et se décomposant à 190-195° (le sel de Ladenburg ne renferme que 5HgCl_2 et fond à 207-210°).

La base ci-dessus s'unit vivement à l'iodure de méthyle; le produit de la réaction est neutre. L'*iodure quaternaire* $\text{H}^9\text{C}_2\text{H}^4(\text{OH})\text{Az}(\text{CH}_3)\text{I}$ formé se dépose en croûte cristalline. Précipité par AgCl , il donne le *chlorure* correspondant, déliquescent et cristallisable dans l'alcool en petites aiguilles. Le *chloraurate* $\text{C}_7\text{H}^{14}\text{OAz}(\text{CH}_3) \cdot \text{AuCl}_4$ est en petits cristaux peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 101-102° (le sel de Ladenburg est en aiguilles fusibles à 211-212°). Le *chloroplatinate* $[\text{C}_7\text{H}^{14}\text{OAz}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2\text{PtCl}_6$ cristallise en petits octaèdres; il fond avec effervescence à 230-235° et le sel de Ladenburg fond à 173°).

Action de HCl sur la n.-méthylpipécolylalkine : n.-méthylvinylpipéridine $\text{C}_8\text{H}_9(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{AzCH}_3$. — Cette base se forme par déshydratation, par l'action de HCl fumant en tubes scellés à 30-185°. On sature le produit de la réaction par KOH et on distille la base mise en liberté dans un courant de vapeur d'eau. C'est un liquide très réfringent dont l'odeur rappelle celle de la conicine, soluble dans 30 ou 35 fois son volume d'eau froide et s'en séparant chaud. Elle distille à 161-162° (724^{mm}); elle est très alcaline.

Le *chlorhydrate de méthylvinylpipéridine* est une masse cristalline hygroscopique peu soluble dans l'alcool. Le *chloroplatinate* $2\text{H}^{12}\text{Az}(\text{CH}_3)\text{HCl} \cdot 2\text{PtCl}_6$ cristallise en prismes orangés, insolubles dans l'alcool, fusibles avec effervescence à 185-186°. Le *chloraurate* cristallise en prismes décomposables par l'eau chaude et fusibles à 85-89°. Le *chloromercurate* $\text{BHCl} \cdot 6\text{HgCl}_2$ est peu soluble dans l'eau froide et fond à 177-178°. Le *picrate* est en petites aiguilles peu sol.,

fusibles à 193-194°. La méthylvinylpipéridine de l'auteur est d'après cela identique avec celle de M. Ladenburg, malgré les différences que présentent les points de départ, c'est-à-dire la méthylpicécolylalkine, et l'auteur pense que le produit de M. Ladenburg renfermait de l'alcool diméthylamidoheptylique, l'hydrogénation par le sodium de la picécolylalkine en solution alcoolique entraînant partiellement la rupture du noyau pyridique. Ayant préparé la méthylpicécolylalkine d'après le procédé de M. Ladenburg, puis le chlorométhylate, il a préparé le chloraurate de ce sel. L'analyse de ce chloraurate, fusible à 215-218°, a conduit à des résultats intermédiaires entre ceux qu'exigent les formules



Par une série de cristallisations, ce chloraurate a été partagé en deux portions : l'une, fusible à 218°, l'autre vers 100°.

La formule assignée par M. Ladenburg à la tropine ne diffère de celle de la méthyl- Δ^2 -tétrahydro- α -oxéthylènapyridine que par la position de la double liaison (Δ^4 dans la tropine α). Les deux composés devraient se comporter d'une manière analogue; or, la tropine ne peut pas être hydrogénée. La formule de M. Merling est plus conforme aux réactions de la tropine. La n.-méthyl- Δ^2 -tétrahydro- α -oxéthylènapipéridine est aussi différente de la pseudotropine, de la méta- et de la paratropine.

ED. WILLM.

Recherches stéréochimiques dans la série pipéridique; C. HARRIES (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 294, p. 336 à 375). — Ce mémoire est le développement d'une note antérieure publiée dans le *Bulletin*, t. 18, p. 493.

ED. WILLM.

Sur la méthylpseudomorphine et ses relations avec la pseudomorphine et la morphine; E. VONGERICHTEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 294, p. 206-219; 23.1.97). — On sait que la morphine est facilement oxydée en solution alcaline pour donner la pseudomorphine; la codéine ou méthylmorphine ne fournit pas ainsi de diméthylpseudomorphine. M. O. Hesse [*Bull.* (2), t. 45, p. 20] a obtenu une tétracétylpseudomorphine fusible à 270° et cristallisée avec 4H²O; M. Dankwort l'a obtenue également, mais avec 5H²O et

fondant à 250-255° [*Bull.* (3), t. 5, p. 926]. Ceci montre que la pseudomorphine dérive de 2 molécules de morphine avec élimination de H^2 directement unis à du carbone. Les recherches de l'auteur sur la méthylpseudomorphine et sur ses éthers justifient cette déduction. Cette méthylpseudomorphine renferme encore 3OH alcooliques.

La résistance de la codéine à l'oxydation s'explique si l'on admet que la nature phénolique de la morphine joue un rôle prépondérant dans la formation de la pseudomorphine. Celle-ci doit avoir une constitution non symétrique, puisque les deux groupements azotés se comportent de manière différente, ainsi que les hydroxyles.

L'auteur a cherché à obtenir une diméthylpseudomorphine en traitant la pseudomorphine par 2 molécules CHI_3 en présence de 2NaOH et de méthanol; mais il a obtenu ainsi la monométhylpseudomorphine, accompagnée de son iodométhylate, éliminable par l'eau. Il vaut donc mieux diminuer la proportion de CHI_3 . La méthylpseudomorphine est insoluble dans l'eau chaude, l'alcool, la soude, l'éther; elle noircit à 257-260°; les alcalis la précipitent de ses sels à l'état cristallin $C^{35}H^{38}Az^2O^6 + 7H^2O$; elle se déshydrate à 140° et est alors hygroscopique. Le chlorhydrate à 4H²O cristallise en lamelles cunéiformes peu solubles dans HCl, efflorescentes. Le sulfate cristallise en aiguilles efflorescentes.

La méthylpseudomorphine fixe 2 CHI_3 , à 100-110°; le produit se prend en un amas de prismes pointés peu solubles dans l'eau froide et renfermant 4H²O; l'ammoniaque donne dans sa solution aqueuse un précipité peu soluble dans l'eau chaude d'iode basique à 6H²O.

La méthylpseudomorphine se distingue de la pseudomorphine principalement par l'action de la soude. Si à la solution de 1^{re}, 5 de chaque base dans 50 cc. d'eau et 5 cc. HCl normal on ajoute 5 cc. de soude normale, la méthylpseudomorphine se sépare à l'état cristallin et la pseudomorphine à l'état amorphe; la première est insoluble dans un excès de soude, tandis que la seconde se dissout et il suffit pour cela des deux tiers de la soude correspondant à deux hydroxyles phénoliques.

La morphine donne par l'action du chlorure de benzoyle la *monobenzoylmorphine*; la pseudomorphine donne un *dérivé dibenzoylé*, accompagné d'un peu de dérivé tribenzoylé; la méthylpseudomorphine, enfin, le *dérivé tribenzoylé*. Ce dernier est amorphe et donne un chlorhydrate cristallisé en longues aiguilles. — La *triacétylpseudomorphine* est peu soluble dans l'éther; son *chlorhydrate* cristallise en aiguilles peu solubles dans l'eau.

Les essais entrepris pour oxyder la codéine par le ferricyanure

de potassium, en vue d'obtenir une diméthylpseudomorphine, sont restés sans résultats. La codéine reste inattaquée. ED. WILLM.

Recherches sur les lichens; W. ZOPF (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 235, p. 222 à 256; 26.2.97). — Ce mémoire est la suite de ceux publiés antérieurement (voir *Bull.* (3), t. 14, p. 839, et t. 16, p. 639). Après quelques mots relatifs à divers principes (zéorine, acides atranrique, psoromique et usnique) qui ne sont guère qu'une répétition des faits déjà signalés, l'auteur étudie 12 variétés de lichens, au point de vue des principes y contenus. Nous croyons pouvoir borner à cette mention. ED. WILLM.

Formation d'un dérivé de la pyridine à partir de l'albumine traitée par l'acide chlorhydrique; R. COHN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1784). — 1000 gr. de caséine sont chauffés pendant 5 heures avec 3 litres d'HCl concentré; l'acide gras provenant de la graisse contenue dans la caséine est enlevé par l'éther; HCl est chassé en majeure partie par évaporation au B.-M. et le résidu dissous dans 6 litres d'eau. On enlève l'acide restant à l'aide d'oxydule de cuivre, puis le cuivre en excès par H^2S . Le produit filtré abandonne, par évaporation, de la tyrosine et de la leucine. Les eaux-mères restantes sont reprises par l'alcool qui donne un ppté huileux que l'eau sépare; l'alcool est distillé et le résidu, repris par l'eau, laisse sur nager, au bout de quelques heures, un composé qui ne tarde pas à cristalliser.

Peu sol. dans l'eau, insol. dans l'éther, ce composé peut être purifié par crist. dans l'alcool à 96 0/0. F. à 295° et se sublime très facilement. Il est azoté et neutre aux réactifs. Ne se dissout ni dans les acides, ni dans les alcalis. Seuls, les acides azotique et sulfurique le dissolvent, s'ils sont concentrés, et l'abandonnent ensuite sans altération par addition d'eau. L'analyse lui assigne la formule C^5H^7AzO . L'auteur trouve cependant un peu trop d'H.

La faible proportion d'H contenue dans cette molécule relativement à sa teneur en C, la grande stabilité du corps militent en faveur d'une constitution cyclique. Sa résistance à SO^4H^2 d'où on peut le précipiter par l'eau sans altération, porte à croire que l'azote ne fait pas partie d'une chaîne latérale, mais bien du noyau lui-même. Il paraît donc s'agir d'un composé pyridique. Hydrogéné par la poudre de zinc, il donne, en effet, de la pyridine et semble être une dihydroxypyridine. Le noyau pyridique pourrait donc également faire partie de la molécule albuminoïde.

A. DESGREZ.

Sur le rôle des sels de chaux solubles dans la coagulation de la fibrine ; Olof HAMMARSTEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 333).

— Dans ses premières recherches sur la coagulation du sang, l'auteur avait constaté que les sels de chaux solubles accélèrent à la vérité la formation du caillot et augmentent la masse de fibrine produite, mais qu'ils ne sont pas un facteur indispensable de la coagulation, conclusion qui est en opposition absolue avec les nouvelles théories et notamment celles d'Arthus (*Thèse de la Faculté des sciences de Paris*, 1890), de Pekelharing (*Centralbl. f. d. med. Wiss.*, 1892, p. 531) et de Lilienfeld (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 89). Ces théories, dont l'auteur rappelle les points principaux et qui divergent à tant d'égards, sont d'accord sur ces deux points : 1° Les sels de chaux solubles sont indispensables à la production de la fibrine aux dépens du fibrinogène ; 2° la fibrine est un composé calcique. C'est sur ces deux points qu'ont surtout porté les expériences de l'auteur, qui n'a touché qu'incidemment la question de savoir si les sels de chaux solubles sont nécessaires aussi à la formation du ferment de la fibrine ou *thrombine*, aux dépens d'un proferment, la *prothrombine* (Pekelharing). Par *sels de chaux solubles*, Hammarsten entend les sels de chaux précipitables par les oxalates alcalins, car un plasma oxalaté, donc *décalcifié* au sens d'Arthus, n'est pas exempt de chaux, puisqu'il tient en dissolution, d'une part un peu d'oxalate de chaux dissous à la faveur des matières organiques, et d'autre part de la chaux unie aux matières albuminoïdes et que les oxalates ne peuvent pas précipiter.

Pour ces essais, l'auteur s'est servi : 1° de plasma sanguin ; 2° de solutions de fibrinogène pur ; 3° de solutions de ferment de la fibrine, préparés de la manière suivante :

Plasma sanguin. — Du sang de cheval est reçu directement par ponction dans une solution d'oxalate de potassium à 5-6 0/0, de telle façon que le mélange contienne de 0,25 à 0,30 0/0 d'oxalate. On décante le plasma à l'aide de la machine à force centrifuge et, après vingt heures de repos, on le sépare à l'aide du filtre du précipité qui s'est formé. Contrairement aux observations d'Arthus et en conformité avec celles de Pekelharing, ce plasma s'est trouvé régulièrement exempt de ferment de la fibrine.

Solutions de fibrinogène. — Le plasma oxalaté est traité par la moitié de son volume d'une solution saturée de sel marin, débarrassée de chaux à l'aide de l'oxalate de potassium. Le liquide filtré est additionné de 1,5 à 2 volumes de la solution saturée de sel marin, et le précipité est, à plusieurs reprises, redissous dans une

solution de sel à 6-8 0/0, puis reprecipité par l'addition de la même solution saturée. Le fibrinogène ainsi purifié donne des dissolutions aqueuses qui ne se coagulent ni spontanément, ni après addition d'un sel de chaux soluble. La dialyse provoque à la vérité, par le départ progressif du sel marin, une sorte de coagulation due à la précipitation du fibrinogène; mais, au contact de l'eau salée, ce précipité, comme toutes les globulines, ne devient que peu à peu insoluble dans l'eau, tandis que la fibrine l'est immédiatement.

Solutions de ferment de la fibrine. — Du sérum de sang de cheval, sortant de la machine centrifuge, est additionné d'une solution d'oxalate de potassium à 3 0/0, puis centrifugé à nouveau ou bien filtré. On obtient ainsi un sérum tout à fait clair et qui paraît exempt de toute particule d'oxalate de calcium. Néanmoins, pour plus de sécurité, ce sérum a été souvent étendu de 2 à 3 volumes d'eau distillée. Il se produit ainsi un précipité de globuline qui entraîne avec lui toutes les particules en suspension. Le liquide limpide, séparé par décantation, a été employé directement pour certaines coagulations. D'autres fois, on a provoqué, par une dilution plus considérable et addition d'acide acétique, la précipitation d'une nouvelle quantité de globuline, très riche en ferment entraîné, et que l'on purifie par une série de redissolutions dans le minimum d'alcali et de reprecipitations par l'acide acétique. Finalement le ferment est dissous dans de l'eau salée. Cette solution ne contient pas de chaux précipitable par l'oxalate et est très active. Souvent aussi l'auteur s'est servi d'un sérum additionné d'oxalate de chaux, filtré ou centrifugé, puis dialysé.

Essais avec le plasma sanguin. — Du sérum et du plasma oxalaté, préalablement débarrassés par la dialyse de la presque totalité de l'oxalate alcalin, sont mélangés; au bout de sept heures, le mélange est pris en masse avec production de fibrine typique. Pour que l'expérience soit nette, il faut employer un sérum qui ne soit pas trop pauvre en ferment. Les sels de chaux solubles ne sont donc pas indispensables à la coagulation; l'expérience montre qu'ils accélèrent simplement le phénomène. On ne peut plus dès lors expliquer l'action d'arrêt des oxalates sur la coagulation du sang qu'en admettant une intervention de ces sels dans le premier stade du phénomène, à savoir la production du ferment. Pour Alexandre Schmidt, les oxalates n'interviendraient ici que par une action *sui generis*, mais Peckelharing et l'auteur démontrent clairement que c'est bien comme précipitant des sels de chaux que les sels exercent leur action d'arrêt. Les sels de chaux paraissent donc

nécessaires non pas à la transformation du fibrinogène en fibrine, mais à la production du ferment. Et, de fait, le plasma oxalaté, refroidi et soumis à l'action de la machine centrifuge, laisse déposer une matière albuminoïde qui n'est pas du ferment, mais qui, en présence des sels de chaux, provoque dans le plasma des coagulations en masse. Cette expérience plaide donc en faveur de la théorie de Pekelharing sur la transformation de la prothrombine en thrombine en présence des sels de chaux, en même temps qu'elle résout plus d'une contradiction, la teneur du plasma en prothrombine variant sous l'influence de conditions encore fort mal connues.

Essais avec les solutions de fibrinogène. — Ces solutions donnèrent également un caillot de fibrine typique, en présence du sérum oxalaté. L'auteur cite, en outre, des expériences qui ruinent une théorie de Lilienfeld sur le dédoublement du fibrinogène en présence de l'acide acétique.

La fibrine est-elle une combinaison calcaire? Deux échantillons de fibrine, préparés à l'aide du sérum et du plasma oxalaté, contenaient respectivement 0,108 et 0,0524 0/0 de chaux, résultats qui indiquent que la fibrine peut entraîner avec elle des quantités très variables de chaux. D'autre part, le fibrinogène des solutions indiquées plus haut contenait, en moyenne, 0,051 0/0 de chaux, et la fibrine obtenue à l'aide de ces solutions, 0,0555 0/0. Ces résultats sont donc contraires à la théorie d'Arthus, qui fait de la fibrine une combinaison calcaire.

E. LAMBLING.

Sur l'importance physiologique de la lécithine chez la plante; J. STOKLASA (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2761; 14.12.96). — L'auteur est arrivé à la conclusion que PO_4H^3 se trouve dans les plantes en majeure partie à l'état de combinaisons organiques et que, parmi ces combinaisons, il faut placer au premier rang, à côté des nucléines et des nucléo-albumines, la lécithine, qui joue un rôle important dans le processus d'assimilation et de désassimilation. Les plantes ou portions de plantes à étudier ont été réduites en menus fragments et séchées à 50°. On en épuise de 10 à 18 gr. par l'éther anhydre, puis par l'alcool absolu, et les extraits clairs obtenus sont évaporés à sec et brûlés en présence de CO_3Na^2 et de $\text{Az}(\text{O})^3\text{K}$. Le charbon produit est épuisé par H^2O acidulée d'ac. azotique, et dans la liqueur filtrée on dose PO_4H^3 par la méthode classique de précipitation par l'ac. molybdique et de pesée à l'état de $\text{Mg}^2\text{P}_2\text{O}_7$. On en déduit la lécithine par le calcul.

I. *Production de lécithine dans les germes des plantes.* — Les graines renferment d'autant plus de lécithine qu'elles sont plus riches en Az et plus pauvres en graisse. Les recherches de l'auteur établissent qu'il n'y a pas de décomposition de la lécithine dans la germination de la betterave, du *polygonum fagopyrum*; mais ce corps se décompose dans les germes étioles du pois. Chez le maïs, la lécithine est surtout localisée dans l'embryon et le scutellum, et y joue le rôle d'un aliment de réserve des plus importants.

II. *Production de lécithine dans les feuilles.* — La teneur en lécithine augmente dans les feuilles à mesure qu'il se forme des grains de chlorophylle. La formation de la lécithine dans les feuilles vertes, à la lumière, est liée directement à l'assimilation de CO_2 et il se pourrait même que la lécithine se formât, comme produit d'assimilation, dans le grain de chlorophylle même. L'auteur a reconnu en outre que la lécithine disparaît des feuilles à l'obscurité en même temps que la chlorophylle. C'est dans les nervures et le pétiole des feuilles qu'il y a le moins de lécithine (0,62 et 0,68 0/0), tandis que le limbe est la portion qui en renferme le plus (1,05 0/0). Il est probable que c'est dans les cellules en palissade que la lécithine se trouve surtout localisée. L'auteur pense que la chlorophylle n'est autre chose que de la lécithine, dans laquelle les ac. gras sont remplacés par des ac. du groupe du chlorophyllane de Hoppe-Seyler (*Zeitschr. physiol. Chem.*, t. 3, p. 340; t. 4, p. 193; t. 5, p. 75). Il a isolé de l'herbe verte un corps qui renferme 3,37 0/0 Ph (le chlorophyllane de Hoppe-Seyler en renferme 4,38 0/0) et qui contient de la choline, de l'ac. glycérophosphorique et quelques groupements de chlorophyllanes; il désigne ce corps sous le nom de *chlorolécithine*, et arrive à l'importante conclusion expérimentale que sans Ph il ne se produit pas de lécithine et pas de chlorophylle.

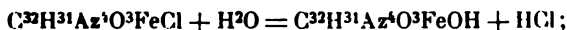
III. *De la lécithine dans la fleur.* — Le pétiole de la fleur sert à porter dans la fleur la lécithine des feuilles. L'auteur a étudié au point de vue de leur teneur en lécithine les différentes parties de la fleur, à divers stades de la floraison. Ce sont les sépales qui en renferment le plus au moment de la formation du fruit; la lécithine en disparaît ensuite peu à peu. Dans les organes internes de la fleur ce sont les grains de pollen qui en renferment le plus (jusqu'à 60 0/0), puis le connectif (3 0/0 environ). De même que les spermatozoïdes de l'homme et des animaux, les organes sexuels mâles des phanérogames renferment une forte proportion de lécithine. La lécithine élaborée dans les feuilles passe dans la fleur, et, au moment de la

fructification et de la maturation du fruit, s'amasse peu à peu dans la graine.

A. FERNBACH.

Sur la composition chimique de l'hémine et de l'hématine préparées par diverses méthodes ; M. BIALOBRZESKI (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2842 ; 14.12.96). — On trouve dans la science des données contradictoires au sujet de la composition de l'hémine et de l'hématine. C'est ainsi que M. Nencki et N. Sieber (*Arch. f. exp. Path. u. Pharm.*, t. 18, p. 401 et t. 24, p. 430) ont établi que les cristaux d'hémine obtenus en partant de l'hémoglobine, ont la formule $C^{32}H^{31}Az^4O^3FeCl$, et renferment des quantités variables du dissolvant qui a servi à les faire cristalliser; déposés dans l'alcool amylique chlorhydrique, ils ont pour formule $C^{33}H^{31}Az^4O^3FeCl \cdot C^5H^{12}O$.

Ces cristaux dissous dans les alcalis donnent de l'hématine :

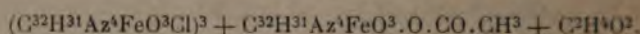


il s'est fait une saponification, et l'hémine doit être considérée comme un éther chlorhydrique de l'hématine. HBr enlève Fe à l'hémine, en solution acétique et la transforme en hématoporphyrine $C^{36}H^{18}Az^2O^3$, isomère de la bilirubine. Récemment Küster a confirmé les résultats de Nencki et Sieber et a préparé le bromhydrate $(C^{32}H^{31}Az^4O^3FeBr)C^2H^5OH$, et le dérivé acétylé $C^{33}H^{31}Az^4O^3Fe.O.COCH^3$ de l'hématine. Cloetta (*Arch. f. exp. Path. u. Pharm.*, t. 36, p. 349) trouve que l'hémine, préparée en épuisant le sang en poudre par l'alcool chargé de SO^4H^2 , renferme 3 at. d'Az, et non 4, pour 1 de Fe, et lui assigne la formule $4(C^{30}H^{34}Az^3FeO^3HCl + C_3^5H^{14}Az^3FeO^3$.

L'auteur a préparé de l'hémine par le procédé Nencki et Sieber, qui lui a fourni 2 gr. d'hémine par kilogr. de sang en poudre. Il a employé du sang de cheval. Les analyses confirment la formule de Nencki et Sieber. La liqueur mère amylique qui a laissé déposer les cristaux d'hémine renferme encore deux produits, l'un soluble l'autre insoluble dans l'éther, qui ont, en solution chloroformique, le même spectre d'absorption que l'hémine en solution acide; ils sont plus riches en C et H que l'hémine, plus pauvres en Az et Fe, particulièrement le corps soluble dans l'éther, et on comprend que leur présence dans l'hémine fausse notablement les chiffres d'analyse. Les alcalis transforment facilement les cristaux d'hémine en hématine; d'ailleurs l'hémine est saponifiée et transformée en hématine par l'eau bouillante.

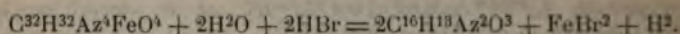
En préparant de l'hémine par le procédé Schaltejew (*D. ch. G.*,

t. 18, p. 232), qui consiste à traiter le sang par l'ac. acétique, l'auteur a obtenu des cristaux répondant à la formule :



Cette hémine donne de l'hématine répondant à la formule $C^{32}H^{34}Az^4O^3Fe.OH$, tout comme l'hémine cristallisée dans l'alcool amylique, ainsi que de l'hématoporphyrine répondant à la formule $C^{16}H^{18}Az^2O^3HCl$. Il n'est pas douteux que l'hémine et l'hématine préparées par les deux procédés renferment un atome de Fe pour 4Az; l'auteur n'a pu arriver à obtenir des produits répondant aux formules de Cloetta; si l'on emploie beaucoup de SO^3H^2 dans l'épuisement du sang, on obtient, il est vrai, un produit plus riche en C et H, plus pauvre en Fe et Az; mais dans lequel il y a toujours 4Az pour Fe. L'auteur, après de nombreux essais dans divers directions, arrive à la conclusion que l'hémine de Cloetta est souillée par des produits de sa décomposition. A. FERNBACH.

Sur les produits d'oxydation de l'hématoporphyrine et la composition de l'hémine préparée par diverses méthodes; W. KUSTER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 105; 25.1.97). — Nencki a établi que l'hématine $C^{32}H^{32}Az^4FeO^4$, traitée en solution acétique par HBr, se transforme en hématoporphyrine, suivant l'équation :



L'auteur a constaté qu'en oxydant l'hématoporphyrine en solution acétique par $Na^2Cr^2O^7$, on trouve les mêmes produits d'oxydation que ceux de l'hématine, l'acide hémétique bi- et tribasique, $C^8H^{10}O^5$ et $C^8H^{10}O^6$ (*D. ch. G.*, t. 29, p. 821); de plus, il a obtenu un corps produit par l'hydrogène naissant, de sorte qu'il est conduit à admettre pour l'hématine une structure symétrique. — L'hématoporphyrine a été préparée par le procédé de Nencki. On traite par portions de 5 gr. l'hémine pure par l'ac. acétique saturé d'HBr à 10° et on abandonne le tout pendant 3 jours, avant de chauffer au B.-M. Puis on verse le liquide clair dans 10 volumes d'eau froide; le produit secondaire dont il a été question plus haut se dépose; on filtre et on ajoute NaOH à la liqueur, jusqu'à ce que la réaction ne soit plus que faiblement acide. L'hématoporphyrine qui se dépose, lavée sur un filtre, est séchée dans le vide. Le rendement est de 90 0/0 du poids de l'hémine employée. Pour oxyder l'hématoporphyrine, on en dissout 5 gr. dans 50 gr. d'ac. acétique et on ajoute peu à peu une solution aqueuse saturée de $Na^2Cr^2O^7$. A 25°, il se fixe 3 at. O; pour en fixer 6 at., il faut chauffer jus-

qu'à 90°. On chasse ensuite l'ac. acétique libre; il se produit un précipité qui est le premier terme d'oxydation de l'hématoporphyrine, puis un second précipité résineux, qu'on sépare lorsqu'on a ajouté la quantité de SO^4H^2 nécessaire pour éliminer l'ac. acétique combiné. En épuisant la liqueur filtrée par l'éther, on lui enlève, si l'on est parti de 60 gr. d'hématoporphyrine, 15 gr. d'un mélange d'ac., qu'on dissout dans l'eau froide et qu'on neutralise par la craie. On filtre, on fait bouillir la solution de sels de Ca; il se forme un précipité peu abondant de sels basiques de l'ac. hémattique tribasique, et il semble que la liqueur filtrée en fournisse à nouveau par l'ébullition, par suite de l'oxydation lente du sel de l'ac. bibasique qu'elle renferme. On évapore la liqueur filtrée à sec, dans le vide, et le résidu placé dans l'eau chaude et dissous dans un mélange réfrigérant fournit de fines aiguilles jaunâtres, solubles dans l'alcool; répondant à la formule $(\text{C}^{30}\text{H}^{20}\text{O}^5)^2\text{Ca} + \text{H}^2\text{O}$. — L'auteur a étudié le procédé de préparation de l'hémine de Cloetta (*Arch. f. exper. u. Pharmak.* t. 36, p. 349) qui a obtenu une hémine répondant à la formule $\text{C}^{30}\text{H}^{25}\text{Az}^3\text{FeO}^3\text{Cl}$. De la poudre de sang de bœuf (voir pour les détails de la préparation le mémoire original), est broyée, par portions de 50 gr., avec 1/2 litre d'alcool à 95 0/0; on ajoute ensuite peu à peu 4 cc. du mélange froid de parties égales d'alcool à 95 0/0 et de SO^4H^2 à 90 0/0. On chauffe légèrement au B.-M. en agitant, puis on filtre à la trompe, on lave à l'alcool fort et on abandonne la liqueur rouge à elle-même pendant 12 à 24 h. On filtre, on chauffe à 70° et on ajoute 2 cc. d'alcool. Par le refroidissement on obtient de magnifiques cristaux d'hémine (1^{er}, 7 avec 3 l. de sang). L'hémine ainsi préparée est lavée à l'éther, puis à l'eau, séchée dans le vide et à 110°. Elle renferme 4 Az pour Fe.

A. FERNBACH.

Sur les relations biologiques entre la matière colorante des feuilles et du sang; M. NENCKI (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2877; 11.1.97).

Sur la présence et la recherche de la nucléohistone dans l'urine; A. JOLLES (*D. ch. G.*, t. 30, p. 172; 8.2.97). — L'auteur a eu l'occasion d'étudier l'urine d'un pseudoleucémique et y a retrouvé en quantité notable de la nucléohistone.

Cette urine donnait, avec l'ac. acétique, un précipité abondant, qui, dissous dans CO^3Na^2 étendu, ne reprécipitait plus par SO^4Mg à saturation. Le produit purifié par dissolution dans NaOH et reprécipitation par l'ac. acétique est très riche en P. Avec 600 cc. d'urine, on en a préparé 0^{gr},1936, renfermant 3,14 0/0 Ph. Li-

lienfeld (*Zeitsch. physiol. Chem.*, t. 18, p. 480) indique pour la nucléohistone 3,025 0/0.

En traitant ce corps par HCl à 1 0/0, puis filtrant et ajoutant AzH^3 à la liqueur filtrée, on obtient un précipité abondant, réaction caractéristique pour l'histone. La solution chlorhydrique donne aussi la réaction du biuret. Enfin, la nucléohistone est coagulable par la chaleur, et le coagulum se redissout facilement dans les ac. minéraux.

A. FERNBACH.

Fermentation alcoolique sans cellules de levure (Note préliminaire); E. BUCHNER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 117; 25.1.97). — Le travail qui suit a pour objet de décrire un procédé permettant de séparer la fermentation de la vie des cellules de levure.

On mélange avec soin 1 kilogr. de levure de brasserie pressée, et non additionnée de fécule, avec son poids de sable quartzéux et 250 gr. de terre d'infusoires. On broie la masse jusqu'à ce qu'elle soit devenue humide et plastique, on l'additionne de 100 gr. d'eau, on la place dans un linge et on la presse à 4 ou 500 atm. On obtient ainsi 300 cc. de liquide. On broie à nouveau le gâteau qui reste, on le tamise, on rajoute 100 gr. d'eau et, en le comprimant à la même pression, on en extrait encore 150 cc. de liquide. Un kilogr. de levure fournit ainsi 580 cc. de liquide, dont 300 cc. environ ont pour origine le contenu des cellules. Pour enlever à ce liquide des traces de matières qui le troublent, on l'agite avec 4 gr. de terre d'infusoires et on le filtre à plusieurs reprises.

Le liquide ainsi préparé est clair, de couleur jaune, à peine opalescent; il est doué d'une odeur agréable de levure. $D_{17} = 1,0416$, ainsi qu'il résulte d'une seule détermination. En le faisant bouillir, on obtient un coagulum abondant, presque une solidification en masse; il y a déjà formation de flocons insolubles à 35-40° et il se dégage en même temps des bulles de CO^2 dont la liqueur est saturée. Le liquide de pression de la levure renferme plus de 10 0/0 d'extrait; des préparations moins bien réussies avaient donné 6,7 0/0 de résidu sec, 1,15 0/0 de cendres et 3,7 0/0 de matières albuminoïdes calculées d'après la teneur en azote. Le suc de levure ainsi préparé a la propriété remarquable de provoquer la fermentation alcoolique. L'auteur y admet la présence d'un corps analogue aux diastases, auquel il donne le nom de *zymase*. Il s'est assuré que dans toutes les fermentations qu'il a produites, l'hypothèse de l'intervention de cellules vivantes devait être écartée. Les quantités d'alcool obtenues jusqu'ici par l'auteur sont relativement faibles

(1^{er}, 2 et 2^{er}, 1); mais la netteté des résultats obtenus ne laisse aucun doute sur l'importance véritable de sa découverte. A. FERNBACH.

Sur le dosage par voie humide du carbone et de l'azote dans les matières organiques; P. FRITSCH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 294, p. 79-88; 21.11.96). — Le procédé recommandé par l'auteur est une combinaison du dosage du carbone d'après le procédé Messinger [*Bull.* (3), t. 4, p. 856] et du dosage de l'azote d'après Kruger [*Bull.*, t. 12, p. 875].

Le dosage du C, qui a lieu par l'oxydation à l'aide de $\text{Cr}^{2}\text{O}^{7}\text{K}^{2}$ et $\text{SO}^{4}\text{H}^{2}$ conduit pour tous les corps à des résultats exacts, l'auteur en cite un grand nombre d'exemples. Quant au dosage de l'azote, le procédé n'est applicable qu'aux composés auxquels s'applique le procédé de Kjeldahl. Les composés dans lesquels l'azote est uni à de l'oxygène (l'analyse des nitrilines n'accuse que le tiers de l'azote) ou à un second atome d'azote (composés azoïques, hydrazines, résultat = 0) échappent à ce procédé.

Pour le dosage du carbone, l'appareil se compose : 1° d'un gazomètre à air, suivi d'un laveur à KOH concentrée et d'une colonne de chaux sodée; 2° un ballon à fractionnement, de 70 centimètres cubes de capacité, portant un tube relié au gazomètre et plongeant au milieu de la boule pour l'arrivée de l'air et pour l'introduction, par une tubulure latérale, de $\text{Cr}^{2}\text{O}^{7}\text{K}^{2}$ en poudre; 3° un tube en U relié à une tubulure du ballon et contenant du coton de verre imprégné de $\text{SO}^{4}\text{H}^{2}$; 4° un tube à combustion de 36 centimètres contenant aux deux extrémités du cuivre métallique et au milieu (20^{me}) une colonne de CuO et CrO^{3}Pb ; 5° un tube à CaCl^{2} et un appareil à potasse. — L'appareil pour le dosage de l'azote se compose d'un ballon de 750 à 1000 centimètres cubes surmonté d'un tube à boule, relié à un réfrigérant Liebig communiquant à un vase d'Erlenmeyer dont le bouchon porte en outre un tube recourbé à l'intérieur et pourvu de deux renflements sphériques; ce tube communique avec une trompe.

Pour le dosage du carbone, on commence par chauffer le tube à combustion; on introduit la substance pesée dans le ballon à fractionnement, avec 20 centimètres cubes $\text{SO}^{4}\text{H}^{2}$ et, pendant qu'on fait passer un courant d'air lent, on y fait tomber par de petits choes le $\text{Cr}^{2}\text{O}^{7}\text{K}^{2}$ contenu dans le tube *ad hoc*: il se produit alors un dégagement de CO^{2} qu'on ralentit en refroidissant le ballon, ou qu'on active en le chauffant, ce qu'il faut toujours faire finalement. On termine en faisant passer pendant dix minutes un courant d'air dans l'appareil.

Pour doser ensuite l'azote, on introduit le résidu de l'oxydation dans le ballon du deuxième appareil, en rinçant plusieurs fois avec de l'eau, on étend d'eau à 300 centimètres cubes et on sursature l'acide sulfurique par la soude, puis l'on fait bouillir en recueillant l'ammoniaque dégagée dans de l'acide titré; on fait en même temps fonctionner la trompe. Pour éviter l'entraînement d'ammoniaque, le tube à renflement qui communique avec la trompe reçoit une partie de l'acide titré. Après avoir distillé le tiers du liquide, on titre l'acide restant (par la baryte avec le méthylorange comme indicateur).

ED. WILLM.

Sur la putréfaction des matières albuminoïdes ; O. EMMERLING (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2721 ; 14.12.96). — *Putréfaction du gluten de froment par le proteus vulgaris*. Du gluten purifié est introduit par portions de 200 gr. dans des ballons, avec 2 l. d'eau, 50 gr. de craie, du phosphate de K et du sulfate de Mg. Après stérilisation, onensemence par le *proteus vulgaris*. Au bout de 4 jours, à 37°, il se dégage des gaz renfermant en moyenne : CO₂, 46 0/0 ; H, 38 0/0 ; Az, 16 0/0. Au bout de 9 jours, la fermentation se calme, le liquide devient fortement alcalin et le gluten disparaît. Au bout de 14 jours, on distille le produit de la fermentation de 600 gr. de gluten dans un courant de vapeur. Il passe du phénol (0^{gr},65) et une petite quantité de triméthylamine. Le résidu de la distillation renferme de la *bétaïne* qu'on lui enlève par l'alcool amylique ; le liquide épuisé, acidifié, est distillé ; on en isole des ac. acétique et butyrique normal (18 gr.). Il se forme aussi une petite quantité d'ac. formique et d'ac. gras supérieurs. — *Putréfaction d'albumine de l'œuf par le staphylococcus pyogenes aureus*. Les produits obtenus avec 800 gr. d'albumine sont : phénol, indol, scatol, ac. formique, acétique (2^{gr},5), propionique (0^{gr},6), butyrique (10^{gr},8), ac. gras supérieurs (0^{gr},5), triméthylamine (3^{gr},5), et grande quantité d'ammoniaque ; en outre, ac. oxalique (2 gr.) et ac. succinique (0^{gr},3).

A. FERNBACH.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur une nouvelle trompe à eau ; J. WETZEL (*D. ch. G.*, t. 30, 537; 22.3.97). — Cette trompe diffère de celle d'Alvergniat par ce qu'elle est formée de plusieurs boules soufflées dans le tube conique que traverse le jet d'eau. Quand le réglage est fait, on peut vider jusqu'à une pression de 7 mm. un vase de 3 lit. en 5 min. La dépense d'eau est d'environ 28 lit.

A. GUNTZ.

L'unité des poids atomiques ; F. W. KUSTER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 14, p. 251-255; 3.4.97). — **La base des poids atomiques ; Karel BRAUNER** (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 14, p. 256-262; 3.4.97).

Ces deux mémoires continuent la polémique relative au choix entre la base $H=1$ et la base $O=16$, et répondent en particulier au mémoire de K. Seubert (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 13, p. 229), qui se veut actuellement être le seul défenseur de la base $H=1$. Pour le détail des arguments employés, voir les mémoires originaux.

M. VÈZES.

Un diagramme triangulaire ; W. D. BANCROFT (*Phys. Chemistry*, t. 1, p. 403-410). — Discussion d'un procédé graphique de présentation de l'équilibre des systèmes chimiques complexes.

LE CHATELIER.

Deux phases liquides (I) ; W. BANCROFT (*Phys. Chemistry*, t. 1, p. 414-425; 1.4.97). — Étude théorique de divers cas possibles d'équilibre chimique qui avaient été laissés de côté par M. B. Pezeboom dans une étude semblable (*Zeit. phys. Ch.*, t. 12, 367; 1893). L'auteur indique incidemment que l'on pourrait tracer très rapidement et très exactement les solutions de HCl en déterminant le point de solidification du phénol agité préalablement jusqu'à équilibre avec ladite solution.

LE CHATELIER.

Influence de la température du réfrigérant en cryoscopie ;

M. RAOULT (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 601-604). — Les expériences de l'auteur ont montré que la différence entre les températures réelle et apparente du point de congélation d'une solution est proportionnelle à la concentration, soit $C_1 - C_0(1 + q)$ (voir *Bull.*

Soc. chim., t. 15, p. 1155). Le terme correctif q , qui est toujours très petit, dépend de la température du réfrigérant et de la vitesse d'agitation. Dans les expériences de l'auteur (sursaturation : 0,5°; vitesse d'agitation : 5 tours à la seconde), les valeurs de q sont les suivantes : eau, — 0,001 ; ac. sulfurique, 0,004 ; ac. chlorhydrique, 0,002 ; sucre, 0,002 ; alcool, 0,005. P. DETOIT.

Sur la vitesse de formation et de décomposition des éthers ; O. KNOBLAUCH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 268-276) ; 9.3.97). — L'auteur se propose de vérifier si, dans les relations générales de Guldberg et Waage :

$$\frac{dx}{dt} = C(A-x)(B-x) - C'(A'+x)(B'+x), \quad (1)$$

(où A, B, A', B' représentent respectivement le nombre de mol. gr. par litre d'acide, d'alcool, d'eau et d'éther, et x le nombre de mol. d'éther formé au bout du temps t , la valeur des constantes C et C' est la même pendant l'éthérification que pendant la saponification. Il a opéré à la tempér. de 25°, d'une part, avec un mélange d'acide acétique, d'alcool et d'eau ($A=1$, $B=A'=12,756$) ; d'autre part, avec un mélange d'éther acétique et d'eau ($B'=1$; $B=A'=12,215$). L'eau tenait en dissolution HCl destiné à accélérer la réaction et choisi en quantité telle que l'équilibre fût atteint au bout de 21 à 48 h. On calcule le rapport $\frac{C}{C'}$ à l'aide des données de l'équilibre, puis la valeur de C' par l'intégration de l'équation de Guldberg et Waage. Les nombres trouvés pour C' concordent. L'équation (1) représente donc exactement la marche de l'éthérification et celle de la saponification. P. TH. MULLER.

Etudes sur la formation et la transformation des corps solides (I). Sursaturation et surfusion ; W. OSTWALD (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 289-330 ; 15.4.97). — L'auteur cherche à déterminer quelle est la quantité minima de matière nécessaire pour l'amorçement d'un liquide surfondu ou d'une solution sursaturée. Soit qu'on fasse les dilutions avec des corps solides inertes (sucre de lait ou quartz) à la façon des homéopathes, soit que l'on dilue dans l'eau et qu'on évapore ensuite une goutte de liquide, on arrive dans chaque cas à une limite au-dessous de laquelle l'amorçement devient impossible. — Voir le mémoire original pour les précautions minutieuses qu'exigent ces expériences délicates, comparables en tous points aux expériences microbiologiques. — Les

transformations précitées sont aussi étudiées au point de vue théorique et l'auteur montre, par des considérations ingénieuses d'un haut intérêt, comment on peut étendre au passage à l'état solide les notions bien connues concernant les transformations isothermiques réciproques des liquides et des vapeurs. M. Ostwald indique en terminant qu'on peut appliquer sa méthode à la recherche qualitative de très petites quantités de matières comparables à celles décelables par l'analyse spectrale. Elle peut servir également à déterminer les cas d'isomorphisme.

P. TH. MULLER.

Relations entre les lois de Mariotte, Gay-Lussac, Joule, etc. ; G. BAKKER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 461-462). — Réponse à un mémoire de M. Baynes (*Zeit. phys. Ch.*, t. 18, p. 335).

Relations entre la loi des masses actives et la pression osmotique ; A. A. JAKOWKIN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 321-328).

— La loi des masses actives $\frac{\alpha}{A} = \frac{c}{C}$, combinée avec l'isotherme de dissociation $x(a-1+x) = kv(1-x)$, conduit à la relation

$$\frac{C-c}{C} = \frac{n}{1+kv} = \frac{n}{N(1+kv)}$$

qui ne diffère de l'équation des pressions osmotiques que par le terme $1+kv$. Ce terme étant toujours très petit peut être négligé, d'où résulte que la loi des pressions osmotiques se déduit de la loi des masses actives.

P. DUROI.

Influence de l'affinité chimique sur la solubilité ; S. TOL-LOCZKO (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 412-416). — L'auteur s'est proposé de rechercher si les deux composants d'un corps racémique possèdent la même solubilité dans un solvant actif. Dans ce but, il a déterminé le coefficient de partage de l'acide racémique entre l'eau et l'alcool amylique actif, et le coefficient de l'acide phénylglycolique entre l'éther et une solution concentrée de lévulose. On constate que, dans ces deux cas, les acides droit et gauche possèdent la même solubilité.

P. DUROI.

Influence de la pression sur la solubilité ; E. v. STACKELBERG (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 337-358). — L'auteur détermine la concentration de solutions saturées de NaCl, AzH_4Cl et $\text{Al}_2\text{K}_2(\text{SO}_4)_4$, soumises, au moyen d'une pompe Gaillardet, à une pression de 500 atm. Les coefficients de pression observés ont été

comparés aux valeurs calculées par les relations de Braun et de van Laar, transformées de manière à être rendues indépendantes de la température, et qui expriment la condition d'équilibre entre le dissolvant, le sel dissous (éventuellement ses produits de dissociation) et le sel à l'état solide.

Le tableau suivant contient les valeurs observées et calculées de Δn (Δn est, en milligr., la quantité de sel qui se dissout dans 1 gr. de solution saturée, quand la pression augmente de 100 atm.).

CORPS.	Δn (obs.).	Δn (calc.).
NaCl.....	1.2	3.2
AzH ⁴ Cl.....	-2.8	-2.5 à -37.
Al ³ K ² (SO ⁴) ⁴	5 à 6.7	13.2

P. DUTOIT.

Sur les abaissements de solubilité; S. TOLLOCZKO (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 389-411). — L'auteur applique à la détermination des poids moléculaires la loi suivante, énoncée par M. Nernst: « L'abaissement relatif de la solubilité d'un liquide dans un autre liquide, produit par la dissolution d'un corps étranger dans le premier liquide, est égal au rapport du nombre de molécules du corps étranger au nombre de molécules du dissolvant. »

Dans le cas du système éther-eau, qui a été exclusivement étudié par l'auteur, la formule de Nernst doit être changée en tenant compte de la solubilité de l'eau dans l'éther.

Les poids moléculaires d'un certain nombre de composés organiques insolubles dans l'eau ont été déterminés dans l'éther, en mesurant le déplacement de la zone de séparation des deux liquides. La méthode donne une approximation de 5-10 0/0; elle a l'avantage d'être applicable aux solutions concentrées (10-20 0/0) et de permettre ainsi la détermination de poids moléculaires élevés. Les valeurs suivantes ont été obtenues pour la solubilité de l'éther dans l'eau: à 13°, 0,08930 (gr. d'éther dans 1 gr. d'eau); à 15°, 0,08399; à 17°, 0,07955; à 19°, 0,07494; à 21°, 0,06948.

P. DUTOIT.

Influence de la liaison sur le pouvoir rotatoire; P. WALDEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 569-585). — Le tableau suivant contient les propriétés optiques d'un certain nombre d'éthers amyliques,

s et non saturés, qui ont fait l'objet des expériences de l'auteur. — V_m = volume moléculaire observé; R (obs.) et R (calc.) = actions moléculaires observées et calculées; Δ = dispersion moléculaire entre les raies F et C du spectre.]

CORPS.	V_m .	R (obs.).	R (calc.).	$[\alpha]_D$.	Δ .
Acétate d'amyle.....	181.8	45.41	45.39	+2,81	1.153
Propionate d'amyle.....	174.1	45.63	45.00	+4,24	1.69
Butyrate d'amyle.....	183.3	45.42	45.39	+3,10	1.151
Valérate d'amyle.....	177.7	45.24	45.00	+3,51	1.524
Caproate d'amyle.....	269.0	70.04	70.28	+3,76	1.926
Heptanoate d'amyle.....	264.0	70.89	69.89	+5,93	2.487
Octanoate d'amyle.....	283.6	75.27	75.23	+3,75	2.178
Nonanoate d'amyle.....	275.1	75.53	74.83	+5,78	2.636
Décanoate d'amyle.....	285.5	74.53	74.88	+3,67	2.31
Undécanoate d'amyle.....	278.5	75.52	74.47	+5,93	2.76
Dodecanoate d'amyle.....	387.0	103.1	104.3	+4,01	2.89
Trécanoate d'amyle.....	382.9	104.32	103.97	+6,16	3.50
Stéarate d'amyle.....	226.3	65.07	65.13	+2,26	2.603
Myristate d'amyle.....	218.2	68.30	64.73	+7.51	5.106
Palmitate d'amyle.....	215.3	66.79	63.32	+5,58	4.33
Stéarate d'amyle.....	228.2	74.55	71.44	+5,28	5.43
Arachide d'amyle.....	229.8	75.20	71.44	+9,31	5.52

On constate : 1° que le remplacement de 2H par une liaison triple augmente la réfraction, la dispersion moléculaire et le pouvoir rotatoire, tandis qu'il diminue le volume moléculaire; 2° que l'absence de la liaison triple est analogue, quoique plus faible, à celle de la liaison double; 3° que les dérivés de la naphthaline présentent des anomalies dans la réfraction, la dispersion et le pouvoir rotatoire. En général, les volumes moléculaires observés diffèrent peu de ceux calculés par les coefficients atomiques de réfraction.

P. DUTOIT.

Sur les coefficients de température des forces électromotrices de quelques piles; J. M. LOVÉN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 460). — Les coefficients de température dE/dT de l'élément

1. 1/10 n. AgAzO₃/sol. 1/10 n. KAzO₃/AgCl dans sol. 1/10 n. KCl/Ag

et des éléments du même type, obtenus en remplaçant KCl par KBr et KI, ont été déterminés entre 45° et 75°. Les valeurs observées sont toutes négatives, c'est-à-dire que l'énergie totale est plus grande que l'énergie électrique, et que les éléments fonctionnent avec dégagement de chaleur. Au moyen de ses observations sur la force électromotrice, le débit et le coefficient de température, l'auteur a calculé les chaleurs de formation de AgCl, AgBr et AgI. Les valeurs ainsi trouvées concordent relativement bien avec les valeurs expérimentales de MM. Berthelot et Thomsen.

P. DUTOIT.

Distillation dans la vapeur; C. H. BENEDICT (*Phys. Chemistry*, t. 1, p. 397-402; 1.4.97). — Expériences ayant pour objet la vérification du fait annoncé par Rose (*London Chem. Soc.*, t. 63, p. 714), Villard (*C. R.*, t. 120, p. 182) que la volatilité d'un corps solide est dans certains cas considérablement plus grande en présence d'une autre vapeur que dans le vide. Les expériences ont porté sur le naphthalène et l'éther. Une solution saturée de naphthaline dans l'éther au contact d'un excès de naphthaline a été portée à l'ébullition; des poids relatifs d'éther et de naphthaline distillés on a calculé par la règle des mélanges la tension de vapeur de la naphthaline. Elle a été trouvée de 37 mm. pour une température d'ébullition de 62°, soit 5 fois plus grande que dans le vide à la même température.

LE CHATELIER.

Sur l'oxydation de l'azote; RAYLEIGH (*Chem. Soc.*, t. 72, p. 181-186; 12.2.97). — Dans la préparation de l'argon, la vitesse d'oxydation de l'azote ne dépend pas seulement du dispositif électrique, mais aussi, du moins jusqu'à une certaine limite, de la masse totale du mélange gazeux en expérience; c'est-à-dire que l'on peut faire croître la quantité des gaz combinés, soit par un accroissement de pression, soit par un accroissement de volume, en tout cas le bénéfice est d'autant moindre que la masse initiale est déjà plus grande. Les expériences ont été faites en employant une bobine de Ruhmkorff actionnée par un courant primaire de 10 ampères et 40 volts à circuit fermé. Dans une capacité de 370 cc. le changement de volume reste le même quand la pression double, c'est-à-dire que la quantité des gaz combinés double en même temps que la pression. Par contre dans une capacité de 7 litres la même augmentation de pression n'accroît plus que de 50/0 la quantité de gaz combinés au lieu de la doubler.

pression constante, les résultats ont été les suivants. Le volume de gaz combinés par heure a été :

1600 ^{cc}	—	—	250 ^{cc}
2000	—	—	370
6800	—	—	1500

Installation définitive de lord Rayleigh lui permet d'oxyder des métaux à l'heure d'un mélange formé de 11 parties d'oxygène et 89 parties d'air. Il emploie un ballon en verre de 50 litres refroidi par l'eau courante, pour empêcher les ruptures, par un jet de la solution de potasse destinée à absorber les vapeurs nitreuses. Ce jet frappe d'une façon continue la partie supérieure du ballon, de sorte que le liquide ruisselle sur toutes les parois intérieures. L'électricité est fournie par un transformateur donnant 1000 volts en circuit ouvert; il en faut au minimum 6000 pour une décharge régulière bien qu'au moment du passage des étincelles la tension de tension ne soit que de 2000 volts. Le courant primaire est de 30 volts et 40 ampères en circuit fermé, soit 1200 watts. La dépense moyenne d'énergie n'est que de 800 watts, un peu plus d'un cheval. Le rendement par watt-heure est de 25 cc. de gaz oxydés.

LE CHATELIER.

Propriétés des acides halogénés aux basses températures ;

TREICHER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 605-609). — L'auteur a déterminé les points de fusion et d'ébullition, ainsi que les températures critiques de HCl, HBr et HI. Ces valeurs, mesurées au moyen d'un thermomètre à hélium, sont consignées dans le tableau suivant :

CORPS.	F.	H.	E.	T ₀ .
.....	-111.1	745	-83.7	»
.....	-87.9	738	-61.9	+ 91.3
.....	-50.8	735	-34.1	+150.7

P. DUTOIT.

Recherches sur le sulfure d'azote; **W. MUTHMANN** et **E. FRIEDRICH** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 627; 12.4.97). — Les auteurs ont étudié l'action de Cl, Br, I, sur Az⁴S⁴ et vérifié les principales conclusions du travail de Demarcay (*C. R.*, t. 91, p. 854). Ils ont

obtenu : 1° $\text{Az}^4\text{S}^4\text{Cl}^4$ par l'action de Cl sur Az^4S^4 dissous dans CHCl_3 ; 2° $\text{Az}^3\text{S}^4\text{Cl}$ et $\text{Az}^3\text{S}^4\text{Br}$ par l'action de CS_2 sur SCl et SBr dissous dans CHCl_3 ; AzH^3 gaz donne un produit détonant en agissant sur $\text{Az}^3\text{S}^4\text{Cl}$; 3° $\text{Az}^3\text{S}^4\text{AzO}^3$ par évaporation dans le vide de la dissolution de Az^4S^4 dans AzO^3H .

A. GUNTZ.

Décomposition et formation du gaz iodhydrique; Max BODENSTEIN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 1-22; 9.2.97). — Dans ses premières expériences (*Bull.*, t. 42, p. 113), l'auteur avait trouvé ce fait surprenant que le coefficient de dissociation de HI augmentait avec la pression. Ce résultat était dû à l'absorption d'une certaine quantité de HI par les parois des ampoules de verre. Si l'on tient compte de cette cause d'erreur, on trouve, comme le veut la théorie, que la dissociation, à une température donnée, est indépendante de la pression; que la réaction est bimoléculaire et s'effectue suivant le schéma $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$.

P. TH. MULLER.

Décomposition du gaz iodhydrique par la lumière; Max RODENSTEIN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 23-33; 9.2.97). — La décomposition du gaz HI par la lumière du soleil est complète à la tempér. ordinaire; la réaction inverse n'a pas lieu. Le coeff. de la vitesse de la réaction est indépendant de la pression, et tout se passe comme si chaque molécule était isolément décomposée par la lumière, suivant le schéma $\text{HI} = \text{H} + \text{I}$ d'une réaction monomoléculaire.

P. TH. MULLER.

Sur le chlorure de sulfuryle; Br. PAWLEWSKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 765; 12.4.97). — L'auteur a déterminé soigneusement les constantes physiques de ce corps. Eb. $760^\circ = 69^\circ,1$; indice de réfraction pour la ligne de Na, $n_{20} = 1,44372$; $d_{20}^4 = 1,66738$. Il se dissocie par élévation de température, comme le montre la variation de sa densité de vapeur: $D_{130} = 4,66$; $D_{316} = 3,82$.

A. GUNTZ.

Sur la variation de la forme cristalline du chlorure de sodium relativement à la composition des dissolutions dans lesquelles le sel cristallise; P. ORLOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 715 à 774; 1895, fasc. 8). — Long mémoire dont le résumé exigerait plusieurs pages. Il semble résulter de ce travail que tous les corps qui, par leur présence, sont capables de modifier la forme crist. de NaCl jouissent d'une propriété commune, celle de se combiner à un des composants de la solution, soit à l'eau, soit à NaCl, soit même aux deux à la fois.

A. CORVISY.

lorures cuivreux ; I. K. HAYWOOD (*Phys. Chemistry*, t. 4, 1-418). — Étude de la décomposition par l'eau des chlorures eux et critique des résultats de M. Lescœur. L'auteur a réussi à obtenir des nombres précis en raison de la lenteur de l'assezement de l'équilibre et de la difficulté d'éviter les erreurs à l'introduction de l'oxygène de l'air.

LE CHATELIER.

l'acide borique et ses sels ; L. KAHLENBERG et O. LEINER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 547-568). — L'étude cryoscopique des différents anhydrides boriques (HBO^2 , $\text{H}^2\text{B}^4\text{O}^7$ et B^3O^3) montre qu'il n'existe, en sol. aq., qu'un seul acide borique. De ce, le borax possède, en sol. aq., la même conductibilité électrique et le même poids moléculaire qu'un mélange de 2 mol. BO^3H^3 et 1 mol. NaOH . — Les auteurs déduisent les conclusions suivantes de leurs mesures cryoscopiques et de conductibilités électriques : 1° Il existe, dans les sol. conc. de borax, des ions Na et anions, contenant deux atomes de bore. La dilution a pour effet de dissocier hydrolytiquement ces anions, en sorte qu'il existe dans les solutions diluées des ions Na , des anions contenant un atome de bore, et de l'acide borique à peine dissocié ; 2° une solution métaborate de soude est identique à une solution, en quantités équivalentes, de BO^3H^3 et de NaOH ou de $\text{B}^4\text{O}^7\text{Na}^2$ et de H . Cette solution contient peu de ions OH et n'est que faiblement dissociée. — En ce qui concerne les combinaisons des borates de soude avec les alcools polyvalents, les auteurs constatent que la cryosc. du borax n'augmente que très faiblement par l'addition de 2 mol. de mannite ; il y a donc combinaison de 1 mol. de borax avec 2 mol. de mannite. L'addition ultérieure de mannite dans la solution fortement acide, sans que la cryoscopie indique de nouvelles combinaisons. — Les mélanges de mannite et de métaborate de soude forment deux combinaisons : l'anion de la première serait composé de la réunion de deux anions contenant un atome de bore et de 1 mol. de mannite ; l'anion de la deuxième rendrait 1 mol. de mannite de plus.

Les auteurs ont également déterminé les conductibilités de solutions de borax et d'érythrite, de glycérine et de glycol ; ils se proposent de compléter l'étude de ces solutions par des mesures cryoscopiques.

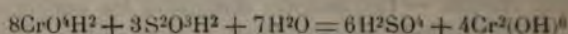
P. DUROIT.

sur la préparation et les propriétés du percarbonate de soude ; A. von HANSEN (*Zeit. Electrochemie*, t. 3, p. 445). — On se trouve dans les meilleures conditions de préparation de ce

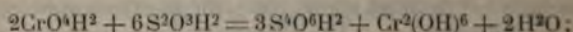
sel en électrolysant vers -15° une solution saturée de K^2CO^3 placée dans un vase poreux où l'on place comme anode un fil de Pt. A la cathode on place une lame de Ni. La densité de courant employée est de 40 amp. par déc. carré. On obtient $2^{er}, 2$ de K^2CrO^4 par amp. heure. — $(KCO^3)^2$ sec est une poudre amorphe d'un blanc bleuâtre qui se conserve facilement à l'état de siccité; humide, il se décompose lentement. La solution est très instable; elle agit comme celle de NaO^2 .

A. GUNTZ.

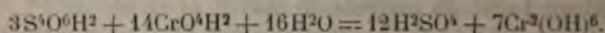
Action de l'acide chromique sur l'acide hyposulfureux; Antonio LONGI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 419; 31.8.96). — L'auteur estime que la méthode volumétrique de Diehl, basée sur l'équation suivante :



n'est pas exacte. Il ressort, en effet, des nombreuses déterminations citées par l'auteur, que : 1° le rapport entre la quantité d'ac. chromique et d'ac. hyposulfureux varie sensiblement, suivant la quantité d'ac. chromique à réduire, et que les résultats obtenus ont toujours été différents de ceux qu'exige la formule de Diehl; 2° l'ac. sulfurique ne peut pas être remplacé par l'ac. chlorhydrique ou l'ac. acétique, car il se forme alors de l' H^2S ; 3° si l'on opère à froid, la réaction devient normale et la quantité d'ac. chromique à réduire n'exerce plus une influence sensible sur le rapport des corps en réaction; 4° l'équation de Diehl est inexacte, car il y a toujours formation d'ac. tétrathionique, dont la présence a été constatée par l'auteur. La réaction se passe donc d'après l'équation suivante :



5° la constante formation d'ac. sulfurique quand on ajoute un ac. minéral dilué à un mélange de sol. aq. d'ac. chromique et d'hyposulfite de soude provient de la réaction



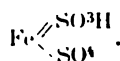
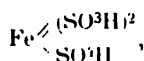
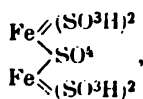
G. F. JAUBERT.

Contribution à l'étude des chromates doubles; Josef ZEHENTER (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 48; 20.3.97). — En neutralisant par Na^2CO^3 une solution bouillante de $K^2Cr^2O^7$, on obtient par refroidissement le sel $3K^2CrO^4 + Na^2CrO^4$; l'eau-mère abandonne ensuite le sel $6K^2CrO^4 + 2Na^2CrO^4 + H^2O$ et enfin $Na^2CrO^4 + 4H^2O$. L'action de K^2CO^3 sur $(AzH^4)^2Cr^2O^7$ donne par pp. par l'alcool des

cristaux de $3K^2CrO^4 + 2(AzH^4)^2CrO^4$; celle de $K^2Cr^2O^7$ sur Li^2CO^3 donne $K^2CrO^4 + Li^2CrO^4$.

A. GUNTZ.

Ferrisels alcalins de l'acide sulfureux; K. A. HOFMANN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 14, p. 282-292; 3.4.97). — On sait depuis longtemps que l'hydrate ferrique se dissout dans une sol. aq. de SO^2 en donnant une sol. rouge d'un sulfite ferrique, qui n'a jamais été isolé, mais qui donne avec les alcalis des pptés jaunes de ferri-sulfites alcalins basiques. L'auteur a obtenu des ferrisels crist. contenant à la fois les ac. sulfureux et sulfurique, qui sont au contraire des sels neutres ou acides. — Une sol. alc. saturée de ferriheptanitrososulfonate de potassium $Fe^4(AzO)^7S^3K$ (K. A. Hofmann et O. F. Wiede, *Zeit. anorg. Ch.*, t. 8, p. 318 et t. 9, p. 295), additionnée de la moitié de son vol. d'une sol. de bisulfite de Na, donne au bout de plusieurs jours des aiguilles jaunes brillantes, insol. dans l'eau, de formule $Fe^2S^3(SO^4)^{10}K^4 + 5H^2O$. Dissous à froid dans HCl à 20 0/0, ce sel donne une liq. présentant les caractères des ferrisels; à l'ébull., la même réaction donne un mélange de ferrisel et ferrosel; par H^2O bouill., il donne des flocons d'hydrate ferrique et une sol. d'un ferrosel. La mesure, au moyen de MnO^4K , du pouvoir réducteur de ce sel montre qu'il contient 4 mol. d'ac. sulfureux et 1 mol. d'ac. sulfurique; il faut donc l'écrire : $Fe^2(SO^3)^4(SO^4)K^4 + 5H^2O$. — Un autre sel crist. en feuillets brillants jaune foncé, de formule $FeS^3O^{10}K^3 = Fe(SO^3)^2(SO^4)K^3$, s'obtient dans des conditions analogues, mais en sol. aq. et à l'abri de l'air. Le sel de Na correspondant $Fe(SO^3)^2(SO^4)Na^3 + 6H^2O$ s'obtient de même à partir de l'heptanitrososulfonate de Na. — L'alun ferri-ammonique donne avec le bisulfite de K une poudre jaune-rouge, qui, abandonnée pendant plusieurs semaines dans son eau-mère à l'abri de l'air, se transforme en fines aiguilles de formule $FeS^2O^7K = Fe(SO^3)(SO^4)K$. Le bisulfite d'Am. donne de même le sel $Fe(SO^3)(SO^4)(AzH^4) + H^2O$. — Enfin l'hydrate ferrique, fraîchement ppté, se dissout dans le bisulfite de Na additionné d'un excès de SO^2 , et la sol. brune obtenue fournit, après un abondant dépôt rouge amorphe, des crist. vert olive $Fe^2(SO^3)^4(SO^4)Na^4H^2 + 2H^2O$, sel acide correspondant au sel neutre de K signalé plus haut. — Toutes ces comb. sont les sels alcalins de ferriacides complexes dont les formules de constitution peuvent s'écrire :



M. VÈZES.

Sur quelques produits d'addition du platonitrite de potasse;
A. MIOLATI (*Rendiconti dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 355; 1.11.96). — Le platonitrite de K se combine lentement au tétr oxyde d'azote liquide, mais très rapidement en présence d'acide azoteux. Dans ce cas, il se forme le produit vert d'addition $K^2Pt(AzO^2)^4Az^2O^4$, qui se transforme à 150° en une combinaison rouge et que l'eau décompose facilement avec régénération du platonitrite. — L' AzH^3 donne la platosemidiamine de Clève; avec la pyridine, la platosemipyridine de Hedin. En opérant à froid, le platonitrite additionne HCl et donne $K^2Pt(AzO^2)^4HCl$, qui se transforme aussi à 150° en une combinaison rouge; en concentrant sa sol. aqueuse, il y a élimination de vapeurs rouges et formation de monochloroplatonitrite de potasse de Vèzes.

G. F. JAUBERT.

Analogies des sels de calcium, strontium et baryum; I. H. KASTLE (*Phys. Chemistry*, t. 4, p. 281-290; 1.4.97). — La comparaison des compositions de 113 sels anhydres et hydratés, formés par des acides organiques et inorganiques montre qu'il y a identité dans :

31 cas	pour les 3 métaux	Ca, Sr, Ba.
32	— 2 —	Ca, Sr.
30	— 2 —	Sr, Ba.
25	— 2 —	Ca, Ba.

Il en résulte que les analogies entre ces trois métaux sont du même ordre et qu'il n'y a pas lieu de considérer que le calcium diffère plus des deux autres que ceux-ci ne le font entre eux.

LE CHATELIER.

Une nouvelle classe de combinaisons ammoniométalliques;
K. A. HOFMANN (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 11, p. 379-384 et t. 14, p. 263-281; 3.4.93). — L'action de CS^2 sur certains hydrates métalliques en suspension dans une sol. ammoniacale, fournit des combin. bien crist., qui sont des dérivés ammoniométalliques de l'ac. sulfocarbonique (trithiocarbonique). — *Sels de cobalt* : avec l'hydrate $Co(OH)^2$ fraîchement ppté, on obtient ainsi des crist. rhomboédriques noirs brillants, de formule $Co^2S^7Co^2(AzH^3)^6$. Abandonnés au contact de AzH^3 en sol. aq. à 10 0/0, ils donnent au bout de quelques mois des écailles crist. brunes, de formule $Co^2S^8Co^2AzH^3^6O^3$, en même temps que des crist. rouge-brun d'un cobaltisulfite ammoniacal $CoS^2O^6(AzH^3)^5$. Ils sont décomp. par HCl fumant, en donnant, à l'abri de l'air, une poudre crist. noire de

formule $C^2S^{14}O^{10}H^{22}Co^2Cl$; par $CH^3.COOH$ à 60 0/0, à l'abri de l'air, poudre noire brillante $C^2S^{10}Co^2(AzH^3)^2.CH^3.COOH + 4H^2O$; par l'anhydride acétique, poudre noire $C^2S^8Co^2(AzH^3)^5$; par l'azotate de diazobenzène, $C^2S^8Co^2(AzH^3)^5H^2O$; par l'ac. azoteux, azolite de cobalttriamine d'Erdmann $Co(AzH^3)^3(AzO^2)^3$. — L'hydrate cobaltique donne de même une combin. moins stable, en aiguilles vertes brillantes $C^2S^7Co^2(AzH^3)^3.2H^2O$, puis des prismes noirs, ayant l'aspect du graphite $CS^4CoH(AzH^3)^3$. — *Sel de fer*, combin. analogue $C^2S^7Fe^2(AzH^3)^6.2H^2O$. — *Sel de nickel* $CS^3Ni(AzH^3)^3$. — *Sels de cuivre* : par le chlorure, crist. verts brillants $CS^3Cu(AzH^3)$, donnant avec $CH^3.COOH$ à 60 0/0, à l'abri de l'air, des cristaux bronze CS^3Cu^2S ; par le sulfate, tables rectangulaires noires $C^2S^5Cu^3(AzH^3)^6O^6$. — *Sel de zinc* $CS^3Zn(AzH^3)^2$. — *Sels de platine* : par le chloroplatinite de K, prismes rouges $CS^3Pt(AzH^3)^2 + H^2O$, ou, si l'on opère plus vite et à plus basse temp., aiguilles rouges $CS^3Pt^2Cl^2(AzH^3)^4$; par le chloroplatinate d'Am., crist. noirs brillants $C^2S^3Pt(AzH^3)$. — La constitution de tous ces corps paraît conforme à la théorie des combin. complexes de Werner (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 3, p. 267; t. 8, p. 153 et 189; t. 9, p. 382; t. 14, p. 21 et 28).

M. VÈZES.

Sur la transformation des nitrites en cyanures; Wilhelm KERP (*D. ch. G.*, t. 30, p. 610; 12.4.97). — Lorsqu'on chauffe fortement un mélange de $C^2H^3NaO^2 + NaAzO^2$, il détone en donnant $CO^2 + CAzH$. La réaction principale peut s'écrire



avec $NaAzO^2$, il y a, en outre, formation de cyanate. A. GUNTZ.

Sur la présence de l'iode dans la malachite; W. AUTENRIETH (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 508). — Depuis l'importante découverte de Baumann touchant la présence normale de l'iode dans l'organisme animal (*Zeit. phys. Ch.*, t. 21, p. 319), la connaissance précise de la répartition des sources d'iode à la surface du globe a pris une importance physiologique considérable. L'auteur a trouvé dans un échantillon de malachite de 0,04 à 0,08 0/0 d'iode, à côté de 1,8 à 5,5 de chlore. Il est possible que les algues marines empruntent l'iode qu'elles accumulent dans leur tissus, non seulement à l'eau de mer, mais aussi aux roches sur lesquelles elles sont fixées.

E. LAMBLING.

Sur le pourpre de Cassius; ANTONY et LUCCHESI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 195; 31.8.96). — Les auteurs cherchent à démontrer que la coul. du pourpre de Cassius ne provient que de l'état physique où se trouve l'or (or moléculaire). Si, à une sol. de chlorure d'or, on ajoute du Hg^2Cl^2 en quantité insuffisante pour réduire tout le sel aurique, c'est-à-dire plus faible que ne le comporte l'équation $3\text{HgCl} + \text{AuCl}^3 = 3\text{HgCl}^2 + \text{Au}$, il se forme, même à froid, un dépôt d'or métallique. Si, au contraire, on ajoute une quant. plus grande de chlorure mercureux, de façon à ce que ce dernier soit en excès, ce dernier se colore d'abord en violet, puis enfin il prend la couleur du pourpre de Cassius. On obtient les mêmes résultats en employant, au lieu de Hg^2Cl^2 , du SO^4Ba en suspension ou du Cu^2Cl^2 , ou enfin du SnCl^2 qui sert dans la méthode classique de la prép. du pourpre de Cassius. Les auteurs déduisent de ces expériences que la coul. propre du pourpre de Cassius ne dépend pas d'une comb. particulière dans laquelle entre l'acide stannique.

G. F. JAUBERT.

Contribution à l'étude des produits sidérurgiques; GIORGIS et ALVISI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 177; 31.8.96). — Les auteurs étudient dans cette note l'influence de la comp. chim. des aciers sur leurs propriétés mécaniques, leur résistance à la rupture, etc. Ils passent en revue les méthodes les plus exactes pour la préparation des échantillons à analyser, le dosage du carbone total, le dosage de la silice, la détermination du soufre et du phosphore, la détermination du manganèse, etc.

G. F. JAUBERT.

Sur les progrès de l'électrometallurgie du cuivre aux États-Unis; Titus ULKE (*Zeit. Electrochemie*, t. 3, p. 425). — Au 1^{er} mars 1897, 11 usines produisaient 312 tonnes de cuivre électrolytique par jour. Des boues d'affinage, on extrait par an 448,000 kg. d'Ag et 2,185 kg. d'or.

A. GUNTZ.

Contribution à l'étude des conditions favorables à la cristallisation du carbone; W. BORCHERS (*Zeit. Electrochemie*, t. 3, p. 393). — L'auteur cherche à expliquer pourquoi M. Moissan n'a pu obtenir que des cristaux microscopiques dans ses expériences, et que Moyat, en produisant la fusion de la fonte par l'arc électrique dans un appareil en acier rempli de CO^2 liquide, a opéré dans de meilleures conditions. Malheureusement Moyat n'a donné aucune dimension des diamants ainsi obtenus. Puis il rappelle ses anciennes expériences faites en vue de prouver la réductibilité des

oxydes par le charbon à haute température et indique un certain nombre d'expériences et d'appareils qu'il compte faire lorsqu'il aura le temps et qui pourront le conduire à produire la cristallisation du carbone.

A. GUNTZ.

CHIMIE ORGANIQUE

Action de l'anhydride azotique sur les carbures éthyléniques; N. DEMIANOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 895; 1896, fasc. 9). — L'auteur a étudié plus spécialement l'action de l'anhydride azotique sur le tétraméthyléthylène; le produit varie selon les circonstances de la réaction; on a obtenu les composés suivants : $C^6H^{12}Az^2O^4$ s'obtient avec un excès de carbure; crist. bleu pâle, volatil, ins. dans l'eau, sol. dans l'alcool bouillant, l'éther, le chloroforme, l'ac. acétique. — $C^6H^{12}Az^2O^5$, lamelles incolores, F. 88-89°; ins. dans l'eau, sol. dans l'éther, le benzène, l'ac. acétique, l'alcool bouillant. — $C^6H^{12}Az^2O^6$, gros prismes brillants; F. 65-66°; ins. dans l'eau, peu sol. dans l'alcool froid, sol. dans l'éther, le benzène, la ligroïne, l'ac. acétique; se décompose lentement à l'air humide. Réduit par Sn et HCl ou Zn et $C^2H^4O^2$, ce corps donne AzH^3 et une amine bouillant à 173-178°, liq. incolore, miscible à l'eau, d'odeur forte qui donne un chlorhydrate très sol., incrist. et un chloroplatinate crist. — Les autres carbures éthyléniques donnent des produits analogues, mais plus difficiles à séparer.

A. CORVSY.

Réaction des mercaptides sur les iodures alcooliques; K. A. HOFMANN et W. O. RABE (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 14, p. 293; 3.4.97). — Les mercaptides des métaux lourds, obtenus avec un vif dégagement de chaleur par l'action des mercaptans sur les chlorures de ces métaux, s'unissent facilement aux iodures alcooliques pour donner des produits crist. identiques à ceux qui résultent de l'action des sulfures alcooliques sur les iodures métalliques. L'acide chloroplatinique et l'éthylmercaptan donnent ainsi un platimercaptide $Pt(S.C^2H^5)^4$, qui, chauffé dans le vide à 100°, se transforme en platomercaptide $PtS.C^2H^5^4$; ce dernier, chauffé pendant 2 jours à 80° avec de l'iodure d'éthyle, donne de gros crist. rouges, fondant à 137°, de formule $Pt[S(C^2H^5^2)]^2$, insol. eau et alcool, sol. chloroforme et benzène. Avec l'iodure de méthyle, on obtient de même

des crist. $\text{Pt}[\text{S}(\text{C}^2\text{H}_5)(\text{CH}_3)]_2\text{I}_2$, fondant à 98° . — Les auteurs ont obtenu de même, avec les chlorures de Pd et Ir, les mercaptides $\text{Pd}[\text{S.C}^2\text{H}_5]_2$, $\text{Ir}[\text{S.C}^2\text{H}_5]_2$, dont l'action sur les iodures alcooliques n'a pu encore être étudiée, faute d'une quantité suffisante de matière. — Le mercaptide de mercure donne de même avec l'iodure d'éthyle une poudre jaune, qui, recrist. dans l'alc. méthylique fournit des aig. jaunes, fond. à 107° , de formule $\text{HgI}_2\text{S}(\text{C}^2\text{H}_5)_2$. Le composé méthylique correspondant, $\text{HgI}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$, fond à 160° ; il est donc différent du corps $\text{HgI}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2$, fondant à 87° , obtenu par Loir (*Bull.*, 1889 (2), p. 161) dans l'action de HgS sur CH_3I en sol. dans l'alc. méthylique.

M. VÈZES

Action des alcools sur l'éther tétrachloré ; A. PERGANI
(*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 466 ; 18.11.96). — L'auteur a fait

réagir l'éther tétrachloré de Henry : $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OCH}^2\text{-CH}_3 \end{smallmatrix}$ sur l'alcool isobutylique primaire. La réaction a lieu à $200\text{-}210^\circ$ et donne HCl et de l'éthylisobutyltrichloracétol $\text{CCl}_3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{OCH}^2\text{-CH}_2\text{(CH}_3\text{)}^2 \\ \text{OCH-CH}_3 \end{smallmatrix}$.

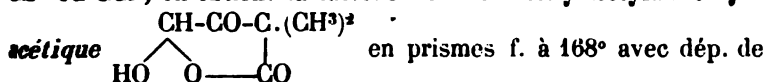
Ebull. $229^\circ, 31$, $\text{H} = 742,77^{\text{mm}}$; $\text{D}_{22} = 1,186$. En condensant le chloral avec l'alcool isobutylique, on obtient un chloralisobutylate liquide qui donne avec PCl_5 , l'isobutyltétrachlor-éther $\text{CCl}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OCH}^2\text{-CH}_2\text{(CH}_3\text{)}^2 \end{smallmatrix}$ F. $215^\circ, 16$; $\text{H} = 761^{\text{mm}}$; $\text{D} = 1,352$;

$\text{D}_{27} = 1,324$. Ce dernier éther tétrachloré réagit aussi avec l'alcool isobutylique primaire à $200\text{-}210^\circ$ avec formation de diisobutyltrichloracétal F. $241^\circ, 75$. Les alcools secondaires réagissent moins bien avec l'éther tétrachloré. L'alcool isobutylique secondaire donne avec l'éther tétrachloré un peu d' HCl et un acétal $\text{CCl}_3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_2\text{(CH}_3\text{)}^2\text{CH}_3 \\ \text{OCH}^2\text{-CH}_3 \end{smallmatrix}$ Eb. $208\text{-}215^\circ$. On obtient d'une manière

analogue avec l'éthyl-méthyl-carbinol une petite quantité d'un acétal $\text{CCl}_3\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_2\text{CH}_3^2 \\ \text{OCH}^2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ Eb. $198\text{-}204^\circ$. En employant l'éther diéthylique de la glycérine, le produit obtenu n'a pas été suffisant pour être analysé. Le triméthylcarbinol ne réagit pas avec l'éther tétrachloré comme le font les alc. primaires et secondaires, dans ce cas l'éther tétrachloré est décomposé en donnant le trichloracétate de Paterno. Il résulte de cet ensemble de recherches que l'éther tétrachloré de Henry réagit presque quantitativement avec les alcools primaires avec dégagement d' HCl . Les alcools secondaires réagissent moins bien et les alcools tertiaires pas du tout.

G.-P. JAUBERT.

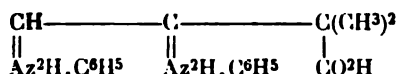
Sur quelques dérivés de l'éther monobromodiméthylacétylacétique; M. CONRAD (*D. ch. G.*, t. 30, p. 856; 26.4.97). — L'éther monobromodiméthylacétylacétique de méthyle s'obt. à peu près pur en traitant l'éther diméthylacétylacétique par la quant. calc. de Br à froid. Il réagit sur l'alc. méthylique sodé, à froid, en donnant le dérivé méthoxylé $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$; liq. visqueux qui se solid. à froid et f. à 70° ; Éb. $240\text{--}242^\circ$; sol. dans l'éther, insol. dans la ligroïne. Avec l'acétate de K en sol. alc., on obt. le dér. acétylé $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ liq., Éb. $244\text{--}246^\circ$; $d_{16} = 1.185$. En traitant les deux éthers préc. par Br en sol. dans CS_2 ou CCl_4 , on obtient la lactone de l'ac. dioxycétyldiméthylacétique



En diss. cette lactone dans CO_2Na_2 , puis pptant par HCl, on obt. l'ac. diméthylbutanonaloïque

$$\begin{array}{c} \text{HC-CO-C}(\text{CH}_3)_2 \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{CO}_2\text{H} \end{array}, \text{ f. à } 138^\circ.$$

Cet ac. ppte par AgAzO_3 , et les sels de Cu et Pb; sa sol. se déc. à 60° en perdant CO_2 ; sol. sans alt. dans l'éther, l'ac. et l'éther acétiques. Il s'unit à la phénylhydrazine pour donner la dihydrazone

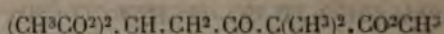


f. à 190° , qui s'obtient aussi en partant de la lactone. L'ac. diméthylbutanonaloïque réduit AgAzO_3 ammon. et KMnO_4 à froid. Lorsqu'on traite la sol. alc. à froid par NaOH, on obtient l'ac. β -diméthylmalique $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$, corps crist. en prismes f. à 129° ; cet ac. ppte en jaune par FeCl_3 et en blanc par AgAzO_3 ; pas de ppté avec les sels de Pb, Zn et Cu. En chauffant la lactone précéd. avec CH_3COCl et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à 100° en vase clos, on obtient 2 dér. acétylés, isom. qui f., l'un à 114° (aig. sol. dans l'alc. et l'éther), l'autre à 154° (prismes peu sol. dans l'éther). En fondant ou en chauffant avec H_2O la même lactone ou l'ac. diméthylbutanonaloïque, on obtient l'ald. isobutyrylformique $\text{CH}(\text{O})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ crist. en prismes f. à 95° , sol. dans l'éther et l'alc.; cette ald. réduit AgAzO_3 ammon. et KMnO_4 . L'ozazone crist. en paillettes jaunes f. à 115° ; la dioxime en aig. blanches, f. à 110° . En traitant cette ald. par NaOH alc., on obtient l'ac. oxyisovalériannique f. à 83° déjà décrit. L'éther acétique

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{CO}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$$

bout à $220\text{--}240^\circ$ et crist. en paillettes f. à 54° . P. FREUNDLER.

Synthèse de l'acide δ -diméthyllévlrique; M. CONRAD (*D. ch. G.*, t. 30, p. 864; 26.4.97). — En traitant l'éther malonique sodé par l'éther γ -bromodiméthylacétylacétique, on obtient un mél. d'éther éthane tétracarbonique et de l'éther triméthylrique de l'ac. hexanone-3-diméthylidioïque-2-méthylloïque-5



Éb. 300-320° SO^4H^2 dil. dédouble cet éther à chaud en donnant de l'ac. δ -diméthyllévlrique $(\text{CH}^3)^2.\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$, aig. incolores, f. à 40° (Fittig, *Ann. Chem.*, t. 288, p. 182). Le sel d'Ag. crist. en paillettes blanches, sol. dans H^2O bouill., et celui de Zn en aig. sol. dans H^2O et l'alc.

P. FREUNDLER.

Sur les dérivés amyliques secondaires des acides glycérique, diacétylglycérique et dibenzoylglycérique, actifs et inactifs; Percy FRANKLAND et Thomas Slater PRICE (*Chem. Soc.*, t. 74, p. 253; 15.4.97). — Les auteurs ont étudié les var. du p. rot. dans la série des éthers amyliques des ac. glycérique, diacétylglycérique et dibenzoylglycérique (9 comp. en tout). Les résultats qu'ils ont obtenus montrent 1 fois de plus l'exact. du princ. de Guye, à savoir que l'effet de chaque C. asym. sur le p. rot. est indépend. des effets des autres C. asym. — Les éthers amyliques ont été prép. en partant d'un alc. dont $(\alpha)_D = -7^{\circ},53$. L'influence de la température est très considérable sur les éthers des ac. diacétyl- et dibenzoylglycérique actifs, tandis qu'elle est presque nulle pour les éthers de l'ac. glycérique ou des ac. diacétyl- et dibenzoylglycériques inactifs. Voici les p. rot. de ces divers composés :

Glycérate (inact.) d'amyle (act.).....	$[\alpha]_D = + 2^{\circ},86$
Diacétylglycérate (inact.) d'amyle (act.).....	+ 1,67
Dibenzoylglycérate (inact.) d'amyle (act.).....	+ 1,60
Glycérate (act.) d'amyle (act.).....	- 11,54
Diacétylglycérate (act.) d'amyle (act.).....	- 18,60
Dibenzoylglycérate (act.) d'amyle (act.).....	+ 19,70
Glycérate (act.) d'amyle (inact.).....	- 14,16
Diacétylglycérate (act.) d'amyle (inact.).....	- 21,30
Dibenzoylglycérate (act.) d'amyle (inact.).....	+ 17,40

P. FREUNDLER.

Sur les imides et les acides amidés substitués dérivant de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique; Wilhelm KERP (*D. ch. G.*, t. 30, p. 613; 12.4.97). — L'auteur, d'une part, et M. Aurers, de l'autre (*Ann. chem.*, t. 292, p. 184), ont décrit précédem-

ment les dérivés anilés, toluidés et naphtylamidés de l'*ac. diméthylsuccinique dissym.* Les F. indiqués par le dernier auteur sont, en général, de 20° sup. à ceux que donne M. Kerp. Cela provient uniquement, d'après cet auteur, de ce que les ac. anilés, etc., se transf. en fondant dans les aniles corresp., et, suivant la vitesse avec laquelle on chauffe, on obt. des temp. $\pm$ élevées. M. Kerp a repris cette étude en effect. la réact. dans de l'éther et dans C⁶H⁶, et il n'a jamais obt. 2 modif. différentes. En chauffant ces ac. anilés, etc., il obt. les mêmes aniles, toliles, etc., que M. Auwers. — L'*ac. anilé* fond de 169 à 186°. — L'*ac. o.-tolilé* fond à 146-155° ; paillettes blanches ou tables sol. dans l'alc. — L'*ac. p.-tolilé* fond à 161-181°. — L'*ac. α -naphtilé* fond vers 154°, et l'*ac. β* vers 156°. — Les aniles, etc., corresp. ont été décrits par M. Auwers (*loc. cit.*). — La seule diff. observée par l'auteur est la suiv. : en sol. éthérée, la comb. de la base et de l'*ac. diméthylsuccinique* se fait lentement (plus. jours) ; en sol. benz., elle est immédiate. P. FREUNDLER.

Constitution de l' α -aminoéthylidensuccinimine et de l'acétylsuccinimine ; I. GUARESCHI (*Rendiconti Torino*, t. 31, p. 31).

— Par l'action de AzH³ aqueux sur l'*ac. acétosuccinique*, l'auteur a obtenu l' α -aminoéthylidensuccinimine

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C}=\text{C-CO} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{AzH}^3\text{CH}_2\text{-CO} \end{array} \text{AzH},$$

F. 274-275°. — L'*ac. HCl* scinde cette combinaison à froid en donnant

l'acétylsuccinimine

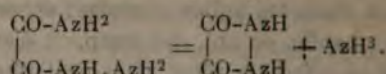
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-COCH-CO} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3\text{-CO} \end{array} \text{AzH}, \text{ F. 84-87°}.$$

acétylée est fusible à 233-234°.

G. F. JAUBERT.

Sur la semi-oxamazide ; Wilhelm KERP et Karl UNGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 585 ; 22.3.97). — Les auteurs ont tenté de rempl. la semi-carbazide par la *semi-oxamazide* AzH³.CO.CO.AzH.AzH³ pour caractériser les aldéhydes et les cétones. Mais les aldéhydes seules réagissent d'une façon constante sur ce composé. La semi-oxamazide s'obtient en faisant agir l'oxaméthane (9 gr.) sur une sol. alc. faible d'hydrazine (prép. avec 10 gr. de Az²H⁴.SO⁴H²). Elle crist. en paillettes brillantes f. avec déc. vers 220-221°, sol. dans H²O, les ac. et les alcalis, insol. dans les diss. organ. Réduit à froid AgAzO³. Le *chlorhydrate* C²O²Az³H⁵.HCl crist. en aig. incol., et le *sulfate* (C²O²Az³H⁵)².SO⁴H² en fines aig. blanches. Le *sel d'Ag* est instable ; celui de Cu s'obtient en faisant agir CuCl² sur une sol. du chlorhydrate ; cristaux bleus répondant à la formule C²O²Az³H⁴.CuCl.HCl, mél. d'une poudre verte (C²O²Az³H⁴)².Cu².H²O.

L'urée corresp. f. à 215° avec décomp.; aig. blanches sol. dans H²O bouil. En chauffant la semi-oxamazide à 145°, en vase clos, on obtient AzH³ et un polymère de CAzOH, sous forme d'une masse blanche qui fournit un dérivé argentique :



Ce comp. est insol. dans les diss. usuels (hydrazin-oxalyle de Curtius). La semi-oxamazide s'unit aux aldéhydes pour donner des comb. insol. dans H²O. Les auteurs ont préparé ainsi les comb. avec C⁶H⁵.CHO (F=264°); avec C⁶H⁵.CH=CH.CHO (aig. f. à 274°); avec OH.C⁶H⁴.CHO (1.2), aig. jaunâtres f. à 255°, sol. dans l'alc. bouil.; avec le citral (F=190°); avec le furfurole (poudre blanche f. avec déc. vers 264°), la précipitation est quantitative et peut être utilisée pour le dosage des pentosanes. Les cétones réagissent mal avec la semi-oxamazide. La comb. avec l'acétophénone crist. en aig. blanches f. à 214°, sol. dans l'alc. bouil., insol. dans H²O. Celle avec l'éther acétylacétique est en aig. dures f. à 125-127°. Celle de la carvone f. à 187°, celle de la menthone à 177° et celle de la méthyl-hexanone à 153-154°. P. FREUNDLER.

Sur la préparation des amines supérieures de la série grasse et sur la pentadécylamine; Elizabeth JEFFREYS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 898; 26.4.97). — L'auteur a prép. la pentadécylamine en appliquant à l'amide chlorée de l'ac. palmitique à la méthode de Stieglitz (*Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 761). — L'amide palmitique est traitée par Na (1 mol.) en sol. dans l'alc. méthyl., puis par Br (1 mol.). On obtient ainsi l'uréthane C¹⁵H³¹AzH.CO²CH³ f. à 61-62°, sol. dans les diss. organ. On chauffe cet uréthane avec HCl conc. à 210°, ou avec SO⁴H² à 120°; ou bien on le dist. avec 3-4 part. de Ca(OH)², et l'on obt. la pentadécylamine sous forme d'une masse blanche cireuse, F. 36°, 5, sol. dans les diss. org. hygroscopiques. Le chlorh. est peu sol. dans H²O. Le chloroplatinate est crist. La pentadécylurée C¹⁵H³¹AzH.COAzH² f. à 109°. La benzoylpentadécylamine f. à 78°. En traitant une sol. d'amide palmitique dans C²H⁵OH par ClOH et ClONa en excès, on obtient un ppté du dér. chloré C¹⁵H³¹COAzHCl f. à 70° qui se transforme en pentadécylméthyluréthane lorsqu'on le traite par CH³ONa en sol. dans CH³OH.

P. FREUNDLER.

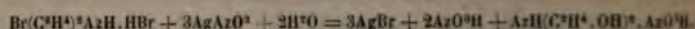
Contribution à l'étude des bases bromées de la série grasse; A. PARTHEIL et H. von BROICH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 618; 12.4.97). — En traitant 1 mol. de bromure de propylène par 2 mol. CH³AzH²,

100° en sol. aq., on n'obtient que la *diallylméthylamine* $\text{Az}(\text{CH}_3)(\text{C}^3\text{H}_5)^2$, $V=112^\circ$. — La *méthylallylamine* s'obtient par HI sur $\text{C}^3\text{H}_5\text{AzH}^2$; on la purif. par le dér. *nitrosé*, liq. jaune assez sol. dans H_2O , $V=170^\circ$. La base bout à $64-66^\circ$; sol. ∞ dans H_2O . — *Chloroplatinate*, prismes jaunes f. à 164° , insol. alc., sol. H_2O bouil. — La méthylallylamine fixe Br^2 pour donner le *bromure de dibromopropylméthylammonium* $\text{C}^3\text{H}_5\text{Br}^2\text{AzH}.\text{CH}_3.\text{HBr}$; ig. f. avec déc. à 179° , sol. H_2O , alc. bouill., insol. éther. — *Chloroplatinate* et *chloraure* sont des pptés. crist. jaunes sol. lc., peu sol. H_2O . — *Diméthylallylamine* $\text{C}^3\text{H}_5.\text{Az}(\text{CH}_3)^2$; on l'obtient en chauff. 24 heures 1 mol. $\text{C}^3\text{H}_5\text{Br}^2$, 2 mol. $(\text{CH}_3)^2\text{AzH}$ et de l'alc. 70 0/0. — *Chloroplatinate*, crist. en paillettes rougeâtres insol. lc. — Le *bromhydrate*, fixe Br^2 en donnant le *bromure de dibromopropyldiméthylammonium* $\text{C}^3\text{H}_5\text{Br}^2.\text{Az}(\text{CH}_3)^2.\text{HBr}$; sol. H_2O , alc. bouill., insol. éther; longues aig. f. avec à déc. $188-89^\circ$. — *Perbromure*, crist. en aig. rougeâtres. — *Chlorhydrate* $\text{C}^3\text{H}_5\text{Br}^2.\text{Az}(\text{CH}_3)^2.\text{HCl}$, crist. en aig. sol. H_2O et alc. bouill.; éc. en fond. vers 185° . — *Chloroplatinate* et *chloraure*, en crist. jaunes, sol. H_2O , peu sol. alc. — *Bromure d'allyltriéthylammonium* (Reboul), fixe Br^2 en donnant le *perbromure* $\text{C}^3\text{H}_5\text{Br}^2.\text{Az}(\text{C}^3\text{H}_5)^3\text{Br} + \text{Br}^2$; aig. rougeâtres, peu sol. H_2O , alc., insol. éther. Par réduction, ce perbromure donne le *bromure de libromopropytriéthylammonium* $\text{C}^3\text{H}_5\text{Br}^2.\text{Az}(\text{C}^3\text{H}_5)^3.\text{HBr}$; aig. hygroscop. sol. alc. et H_2O , insol. éther. — *Chloroplatinate*, en paillettes rougeâtres peu sol. H_2O , insol. alc.; f. avec déc. à 228° . — *Chloraure*, en aig. insol. H_2O . — KOH alc. transf. ce bromure en *bromure de bromallyltriéthylammonium* $\text{C}^3\text{H}_5\text{Br}.\text{Az}(\text{C}^3\text{H}_5)^3\text{Br}$; aillettes blanches peu sol. éther. — *Chloroplatinate*, en crist. rougeâtres peu sol. H_2O . Excès de KOH alc. transf. le précéd. en *bromure de triméthinetriéthylammonium* $\text{C}^3\text{H}_5.\text{Az}(\text{C}^3\text{H}_5)^3\text{Br}$; poudre blanche, forme un *chloroplatinate* cristallisé. — L'hydrate le triméthineméthylammonium dist. à peu près sans déc.; on obtient un peu de triméthylamine.

P. FREUNDLER.

Sur la dibromodiéthylamine; S. GABRIEL et G. ESCHENBACH
D. ch. G., t. 30, p. 809; 25.4.97). — En chauffant le *bromhydrate de diphénoxydiéthylamine* $\text{AzH}(\text{C}^6\text{H}_4\text{OC}^3\text{H}_5)^2.\text{HBr}$ avec HBr fum., 150° , on obtient le *bromhydrate de dibromodiéthylamine* $\text{AzH}(\text{C}^3\text{H}_5\text{Br})^2.\text{HBr}$, en paillettes sol. dans H_2O et l'alc. chaud; f. $199-200^\circ$. Le *picrate* $\text{C}^6\text{H}_5\text{Br}^2\text{Az}.\text{C}^6\text{H}_3\text{Az}^3\text{O}^7$ crist. en prismes romb. f. à 128 , l'*iodobismuthate* $3\text{C}^6\text{H}_5\text{Br}^2\text{Az}.\text{HI}.\text{2BiI}^3$, en aig. rouges f. à 165° ; et le *chloroplatinate* $[\text{C}^6\text{H}_5\text{Br}^2\text{Az}]^2.2\text{HCl}.\text{PtCl}_4$ en

aig. orangées, f. avec déc. à 222°. Décomp. le bromhydrate par KOH, à 33 0/0, on obtient un ppté huileux, de la base corresp. En chauffant le même sel avec AzO^3Ag décinorm. au B.-M. on obt., après filtration et évap. des crist. rhomb. sol. dans H^2O et l'alc. chaud, insol. dans l'éther, f. à 69°, qui constituent le *nitrate de diéthoxylamine* $\text{AzH}(\text{C}^2\text{H}^4\text{OH})^2.\text{AzO}^3\text{H}$. La réaction s'écrit :



Le *chloraure* corresp. $\text{C}^4\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{O}^2.\text{HCl}.\text{AuCl}^3$ crist. en aig. jaune d'or sol. dans HCl fumant, f. à 119°. Le *chloroplatinate* $[(\text{C}^2\text{H}^4\text{OH})^2.\text{AzH}]^2.2\text{HCl}.\text{PtCl}^4$ est en aig. orangées, insol. dans l'alc., f. à 160-161° avec décomp.

P. FREUNDLER.

Recherches sur la guanidine ; Guido PELLIZARI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 179; 31.8.96). — En faisant réagir la cyanamide sur la phénylhydrazine et ses dérivés, l'auteur a obtenu de nou-

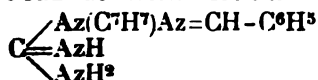
veaux représentants de la série de la guanidine $\text{C} \begin{cases} \text{AzH}.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{AzH} \\ \text{AzH}^2 \end{cases}$

On obtient seulement 50 0/0 de rendement ; mais, dans les eaux-mères, il reste un corps qui n'est autre chose que l'aminophényl-

guanidine $\text{C} \begin{cases} \text{Az}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{AzH}^2 \\ \text{AzH} \\ \text{AzH}^2 \end{cases}$ et que l'on sépare facilement en es-

faisant la comb. benzylidénique avec la benzaldéhyde. Ces deux dérivés de la guanidine se forment en quantités à peu près égales. — *Benzylidène-aminophénylguanidine*. On fait bouillir au réfrigérant ascendant un mélange de 18 gr. de cyanamide, de 60 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine et de 300 cc. d'alc. Au bout de 12 h., on dist. l'alc. acidifie par HCl et par refroidissement il se sépare le chlorhydrate de phénylaminoguanidine. Les eaux-mères sont dissoutes dans de l'eau et additionnées d'aldéhyde benzoïque. Le composé benzylidénique est séparé sous forme de nitrate par addition de salpêtre. — *Nitrate de benzylidène-aminophénylguanidine* $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{Az}^4.\text{AzO}^3\text{H}$. Longues aiguilles blanches F. 219° avec décomposition. Il est peu soluble dans H^2O froide, soluble dans H^2O bouillante et l'alcool. — *Picrate de benzylidène-aminophénylguanidine*. Il se forme lorsqu'on ajoute de l'acide picrique à un sel de la base. Poudre crist. jaunâtre F. 242°. Le *chloroplatinate* est fusible à 215°. La *benzylidène-aminophénylguanidine* libre a été obtenue par la décomposition du nitrate par KOH. On obtient une masse pâteuse que l'on fait crist. dans l'éther. Gros crist. incolores

F. 133°, très sol. dans l'alcool, le benzène et l'éther, très peu sol. dans l'eau. La potasse aqueuse les décompose. — *Aminophénylguanidine*. On obtient cette base par décomposition de sa comb. avec l'aldéhyde benzoïque, au moyen d'un ac. étendu et chaud. Le *nitrate de benzylidène-aminophénylguanidine* est celui qui se prête le mieux à cette décomposition. L'opération dure 20 h., puis on neutralise l'ac. et on évapore à sec. Le résidu est repris par de l'alc. qui dissout la comb. organique. — *Nitrate d'aminophénylguanidine* $C^7H^{10}Az^4.AzO^3H$. C'est le sel qui crist. de la sol. alc. obtenue ci-dessus. Crist. incolores **F. 143°**, très solubles dans l'eau, moins dans l'alc. Le picrate de la base **F. 179°**. Le chloroplatinate a aussi été préparé. L'aminophénylguanidine a été préparée, mais non analysée. — *Sel de cuivre* $(C^7H^9Az^4)^2Cu(AzO^3H)^2$. A été préparé en mélangeant une sol. de nitrate d'aminophénylguanidine (2 mol.), de nitrate de cuivre (1 mol.) et d'acétate de soude. Le liq. devient instantanément violet et il se sépare aussitôt le nouveau composé sous forme cristalline. Prismes violets, contenant de l'eau de cristallisation. — *Benzylidène-amino-p.-tolylguanidine*



. S'obtient en faisant bouillir pendant

30 h. en sol. alc. de la cyanamide avec la quantité calculée de chlorhydrate de phénylhydrazine. On ajoute ensuite l'aldéhyde benzoïque, puis sépare le nitrate d'après les procédés connus. Le *nitrate* crist. en prismes inc. **F. 140°**. Peu sol. dans H^2O froide, plus sol. dans l'alcool. Le *picrate* se présente sous forme d'aiguilles jaunes **F. 218°**. La base elle-même a été obtenue sous forme de gouttelettes huileuses, mais n'a pas été analysée. — *Aminopara-tolylguanidine*. S'obtient facilement à l'état de nitrate par le procédé décrit. Gros crist. **F. 110°**, très sol. dans l'eau et l'alcool. Le sel de cuivre se présente sous forme de cristaux violets peu sol. dans l'eau. L'auteur a encore étudié divers sels de la phénylamino-guanidine, substance isomère qui se forme dans la réaction initiale qui donne naissance à ces divers composés. Le nitrate est fusible à **178°** et le picrate à **193°**.

G. F. JAUBERT.

Sur la détermination des bases xanthiques dans l'urine d'après Krüger et Wulf; HUPPERT (*Zeit. phys. Ch.*, t. **22**, p. 556). — Lorsqu'on dose l'azote des bases xanthiques par la méthode de Krüger et Wulf (*Zeit. phys. Ch.*, t. **20**, p. 176), c'est-à-dire par précipitation à l'aide d'un sel cuivreux, on trouve des résultats plus forts (de 25 à 30 0/0 en moyenne) que ceux que donne le pro-

cédé de Camerer, au sel d'argent (*Zeit. f. Biol.*, t. 28, p. 72). L'auteur montre que cet écart tient à ce que les sels cuivreux précipitent un surplus de substances étrangères et notamment des matières albuminoïdes et de l'acide sulfocyanique. Or, l'albumine ne fait défaut d'après Mörner dans aucune urine normale (*Skand. Arch. f. Physiol.*, t. 6, p. 332) et comme l'acide sulfocyanique peut fournir jusqu'à 1,6 milligr. 0/0 d'azote, il résulte de là que le procédé de Krüger et Wulff donne des résultats tout à fait inexacts.

E. LAMBLING.

Sur l'ac. m.-toluènesulfonique ; John J. GRIFFIN (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 183 ; 24.3.97). — L'ac. m.-toluènesulfonique pur s'obtient fac. en chauffant l'amide avec HCl conc. à 140°, pendant 6 heures. (L'amide est prép. en passant par les termes suivants : ac. p.-toluidine-m.-sulfonique commerc., ac. diazo-p.-toluidinesulfonique, ac. m.-toluènesulfonique, chlorure d'acide, amide.) — Il est visqueux. Le sel de Ba $\left(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{SO}_3 \end{smallmatrix} \right)^2 \text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$, crist. en lamelles rectang. sol. dans H^2O , insol. dans l'alc. et l'éther. — Le sel de Pb $\left(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{SO}_3 \end{smallmatrix} \right)^2 \text{Pb} + \text{H}^2\text{O}$, est en paillettes sol. dans H^2O et l'alc. — Le sel de Ca $\left(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{SO}_3 \end{smallmatrix} \right)^2 \text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$, constit. une poudre crist. qui se déshydrate vers 190°. — Le sel de Na $\left(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{SO}_3 \end{smallmatrix} \right) \text{Na} + \text{H}^2\text{O}$, crist. en lamelles sol. dans H^2O . — Celui de K renf. 1/2 mol. H^2O ; paillettes sol. dans H^2O , peu sol. dans l'alc. Le sel d'Ag est anhydre ; tables rectang. sol. dans H^2O et dans l'alc., qui noircissent à la lumière. — Le sel de Mg $\left(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{SO}_3 \end{smallmatrix} \right)^2 \text{Mg} + 10\text{H}^2\text{O}$, crist. en prismes qui se déshydratent rapidement à l'air. — Le sel de Mn renferme 6 mol. H^2O : prismes sol. dans H^2O et dans l'alc. — Le sel de Zn $\left(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \text{SO}_3 \end{smallmatrix} \right)^2 \text{Zn} + 6\text{H}^2\text{O}$, crist. en paillettes non efflor. — Celui de Cu, est anhydre ; paillettes bleues sol. dans H^2O et l'alc., insol. dans l'éther. — L'anilide fond à 96° ; prismes clinorhombiques, insol. dans H^2O à froid. — L'o.-toluide crist. en prismes f. à 108°, et la p.-toluide en petits prismes f. à 106°.

P. FREUNDLER.

Transposition de l'acide phénylsulfamique ; E. BAMBERGER et E. HINDERMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 654 ; 12.4.97). — Lorsqu'on fait réagir l'acide sulfureux sur la phénylhydroxylamine il se forme

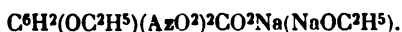
un mélange d'acides phénylsulfamique et d'acide o.-sulfanilique :



Il était intéressant d'examiner si l'on pouvait transposer le premier dans le second, les auteurs ont bien en effet opéré une transposition en chauffant le sel de baryum de l'acide phénylsulfamique à 180° pendant 4 h. 1/2, mais au lieu d'acide o.-sulfanilique c'est l'acide p.-sulfanilique qu'ils ont obtenu.

F. REVERDIN.

Sur les combinaisons colorées que forme l'éthylate de sodium avec certains dérivés nitrés de la série aromatique; C. Loring JACKSON et Martin H. ITTNER (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 199; 24.3.97) — L'alcool sodé se comb. direct. à plusieurs comp. arom., partic. aux dérivés nitrés, pour donner des produits d'add. fortement colorés. Ainsi, avec le *p.-bromodi-m.-nitrotoluène*, on obtient une col. bleu intense qui disparaît rapidement; avec l'*anilidodinitrotoluène*, la col. est vert foncé; avec le *tribromanilidodinitrotoluène*, teinte pourpre; avec l'*ac. p.-bromodi-m.-nitrobenzoïque*, color. pourpre; en évap. la liq. alcool., on obtient une masse crist. pourpre, qui est dissoc. par l'eau; l'*ac. anilidodinitrobenzoïque*, donne une coloration violacée peu stable, et les *ac. éthoxydinitrobenzoïque et dinitrasinique* des col. rouges. — La combinaison avec l'*ac. dinitrasinique* a été isolée sous forme d'une poudre rouge peu stable, insol. dans la ligroïne, qui répond à la formule $\text{C}^6\text{H}^2(\text{OCH}^3)_1(\text{AzO}^2)^2.(\text{CO}^2\text{Na})(\text{NaO}.\text{C}^6\text{H}^5)$. Cette subst. se décomp. à chaud en donnant de l'alc. éthylique. — Avec l'*ac. bromodinitrobenzoïque*, on obtient une poudre brune qui se décomp. très rapidement en NaBr et en *ac. éthoxydinitrobenzoïque*. Cette poudre a la compos. suivante :



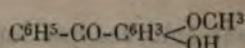
L'*ac. éthoxydinitrobenzoïque* peut aussi être prép. en chauffant 5 heures à 100°, une sol. alc. d'éther chrysanisique, sat. de gaz HCl. — Il crist. en prismes incol., f. à 192°, sol. dans les diss. org. sauf l'éther de pétrole, peu sol. dans H²O, sol. dans les ac. minéraux conc., et dans les alcalis. Le sel de Na crist. en aig. jaunes; sa sol. aq. donne avec AgAzO³, FeCl³, Pb(COCH³)² et BaCl², des pptés blancs; avec CuSO⁴, ppté vert.

P. FREUNDLER.

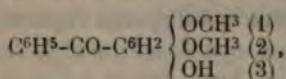
Dérivés de la benzophénone; Pietro BARTOLOTTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II., p. 433; 18.11.96). — En benzoylant le gaïacol au moyen du chlorure de benzoyle en solution alcaline, on obtient

du benzoylgaïacol F. 52-53°. — Si l'on fait réagir à la temp. de B. M. un mélange de benzoylgaïacol, de chlorure de benzoyle et de chlorure de Zn sec, il y a élimination de HCl et il se forme le benzoylbenzogaïacol $C^6H^5.CO.C^6H^3<\begin{smallmatrix} OCH^3 \\ O.CO.C^6H^5 \end{smallmatrix}$ F. 95,5-96°,5.

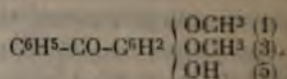
On purifie par dissolution dans l'alc., puis on dissout dans l'éther acétique et précipite par la ligroïne. — KOH saponifie le nouveau corps en donnant de l'ac. benzoïque et du benzogaïacol



F. 131-135°. Cette subst. montre toutes les prop. de la cotoïne. — En soumettant au même traitement le triméthylpyrogallol, on obtient le diméthylbenzopyrogallol F. 130-131°, qui est un isomère de l'hydrocotoïne



Diméthylbenzopyrogallol.



Hydrocotoïne.

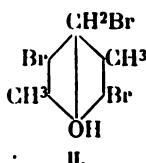
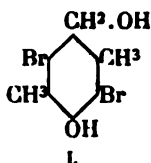
On doit admettre dans cette réaction qu'il y a élimination de CH^3 au moyen de HCl.

G. F. JAUBERT.

Sur quelques dérivés de l'éther phénylique (III); C. HAEUS-SERMANN et E. BAUER [*D. ch. G.*, t. 30, p. 738 (12.4.97); voir *Bull.*, t. 16, p. 1907]. — En faisant bouillir longtemps une solution de chlorhydrate d'éther p.-diaminophénylique avec 2 mol. de $NaAzO^2$ on obtient avec un faible rendement l'éther p.-dioxypénylique $C^{12}H^{10}O^2$, F. 160-161°, fac. sol. dans l'éther. L'éther 2,2-diaminophénylique obtenu par réduction du dérivé nitré correspondant est en aig. inc. F. 60°, il donne, par l'action de $NaAzO^2$, un dérivé tétrazoïque qui fournit avec les copulants ordinaires des matières colorantes jaune à rouge. L'éther 2-nitro-4-phénylcarbonique a été préparé en chauffant 3 à 4 h. à 140° 1 p. du sel de K de l'acide 4-chlor-3-nitrobenzoïque avec 2 p. de phénol-potassé dissous dans 4 p. de phénol; il fond à 174-175°, peu sol. H^2O bouill., fac. sol. alc. et éth. L'éther 4-nitro-2-phénylcarbonique fond à 171-172° et se distingue peu de son isomère au point de vue de ses solubilités. Les auteurs ont préparé d'une manière analogue les éthers 2-nitro-4-phénylsulfonique et 4-nitro-2-phénylsulfonique, le premier fond à 89-90°, il est très fac. sol. dans H^2O et alc.; le second crist. en aig. fines, fus. vers 220°, il est aussi fac. sol. dans H^2O et alc.

F. REVERDIN.

Sur la constitution du bromure de dibromopseudocuménol des combinaisons analogues ; K. AUWERS (*D. ch. G.*, t. 30, 744 ; 12.4.97). — Dans un précéd. mémoire, l'auteur a décrit le bromure de dibromopseudocuménol $C^9H^9Br^2O$, que H^2O et alc. transf. fac. en dér. de l'alcool diméthyl-2.5-dibromo-3.6-oxybenzylique I :



il assigne à ce bromure la const. II. Cette const. explique à la rigueur les faits suivants : 1° traité par l'anhyd. ac., ce brom. fournit

un dér. acétylé $C^9H^9Br^2 \begin{smallmatrix} O.COCH^3 \\ Br \end{smallmatrix}$, fus. à 161° ; avec l'acét. de Na,

on obtient un autre dér. acétylé f. à 114° , $C^9H^9Br^2 \begin{smallmatrix} OH \\ O.COCH^3 \end{smallmatrix}$;

en traitant ce dernier par l'anhyd. acétique bouill. ou en chauffant à 1° pendant qq. heures avec $CO^2Na.CH^3$, on arrive à un même

dér. diacétylé $C^9H^9Br^2 \begin{smallmatrix} OCOCH^3 \\ OCOCH^3 \end{smallmatrix}$, qui f. à $105-106^\circ$; celui-ci

est transf. par KOH alc. bouill. en l'alcool de const. I. — Les formules de Zincke sont à rejeter (*D. ch. G.*, t. 28, p. 3125).

— 2° Si l'on traite resp. et success. le dér. tribromé par l'anhyd. acétique et par l'isobutyrate d'Ag, ou par l'anhyd. isobutyrique, puis par l'acétate d'Ag, on obtient des dérivés isomériques qui

l'un à $79-80^\circ$ ($C^9H^9Br^2 \begin{smallmatrix} OC^2H^3O \\ CH^2O.C^4H^7O \end{smallmatrix}$), et l'autre à $90-91^\circ$

($C^9H^9Br^2 \begin{smallmatrix} O.C^4H^7O \\ CH^2O.C^2H^3O \end{smallmatrix}$). Ce fait est d'accord avec les const. I

et II, mais il pourrait être expliqué par d'autres formules, étant donnée la symétrie des groupements CH^3 et Br . Or, le bromure

de monobromopseudocuménol $C^9H^9Br \begin{smallmatrix} OH \\ Br \end{smallmatrix}$ ou $C^9H^9Br \begin{smallmatrix} OH \\ CH^3Br \end{smallmatrix}$

fournit, lui aussi, que deux isomères acétylés et isobutyrylés :

$C^9H^9Br \begin{smallmatrix} OC^2H^3O \\ OC^2H^3O \end{smallmatrix}$ et $C^9H^9Br \begin{smallmatrix} OC^2H^3O \\ OC^4H^7O \end{smallmatrix}$, qui f., l'un à 45° , l'autre

à 39° . — Les dérivés du type $C^9H^9Br \begin{smallmatrix} OH \\ OC^4H^7O \end{smallmatrix}$ sont insol. dans

les alcalis. L'auteur attribue ce fait à la liaison en para qui subsisterait dans la moléc. et qui ferait du groupement OH un radical alcoolique et non phénolique.

P. FREUNDLER.

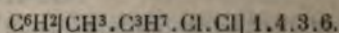
Sur l'action du brome sur les phénols-alcools; K. AUWERS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 753; 12.4.97). — En traitant l'*alc. diméthyl-2.8-oxy-4-benzylique 1* en sol. dans CHCl_3 , CS_2 ou l'ac. acétique, par Br, dans le même dissolv., on obtient le *bromure de monobromopseudocuménol* $\text{C}^6\text{HBr}(\text{CH}_3)_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, qui crist. en aig. blanches f. à 81° , sol. dans l'éther et l'ac. acétique. — Ce bromure donne par réd. du monobromopseudocuménol f. à 32° ; Br en excès le transforme en tribromopseudocuménol, et les alc. et les bases lui enlèvent HBr en donnant des prod. insol. dans les alcalis. La *saligénine* s'unit dans les mêmes conditions au Br pour donner une *dibromosaligénine* $\text{C}^6\text{H}_4\text{Br} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, qui f. à 98° et qui est insol. dans les alcalis.

P. FREUNDLER.

Sur une classe particulière de dérivés nitrés des phénols; K. AUWERS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 755; 12.4.97). — Lorsqu'on traite certains phénols substitués par AzO^3H conc., on les transf. en *dérivés nitrés* crist. insol. dans les alcalis, et qui se rapprochent par leurs propriétés des dér. bromés précéd. décrits. Le *xylénol 2.4.1* ne se prête pas à cette réaction, qui s'effectue en général de la manière suiv.: on broie le phénol avec AzO^3H en refroid. dans H_2O glacée, puis on lave avec AzO^3H dil., on essore et on fait crist. dans l'éther ou la ligroïne. Le *dér. du m-tribromoxylénol* $\text{C}^6(\text{CH}_3)_3\text{Br}_3.\text{O}.\text{AzO}^2$ f. à 97° en se déc. Lorsqu'on le chauffe avec l'ac. acétique on le transf. en un dér. non azoté f. à 173° . Celui du *dibromopseudocuménol* f. à $158-159^\circ$; il a été obtenu par M. Zincke en chauff. le *dibromopseudocuménol* avec AzO^3H à 50 0/0 (*D. ch. G.*, t. 28, p. 3125). Cette subst. se transf. en un *dér. monoacétylé* f. à 95° lorsqu'on la chauffe plus. heures avec de l'anh. acétique.

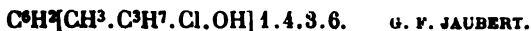
P. FREUNDLER.

Monochlorothymol et dichlorocymol; O. BOCCHI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, 403; 18.11.96). — Par l'action du chlorure de sulfuryle sur le thymol à froid, il se forme du monochlorothymol F. $58-60^\circ$ dont le dérivé acétylé est liquide. Dérivé benzoylé F. $71-73^\circ$. Le monochlorothymol chauffé 2 h. à $180-200^\circ$ avec PCl_5 puis encore à 230° se transforme en dichlorocymol Eb. $240-243^\circ$.



Cette subst. est transf. par HAzO^3 à $180-200^\circ$ en acide p.-dichloro-

lique F. 306-306°,5 dont l'éther méthylique fond à 186°. Le chlorothymol possède la formule



Action du chlorure de sulfuryle sur le p.-crésol. (monochloro-oro-p.-crésol) ; G. MAZZARA et LAMBERTI-ZANARDI *chim. ital.*, t. 26, II, p. 399 ; 18.11.96). — En faisant réagir une molécule de chlorure de sulfuryle sur une molécule de p.-crésol il y a formation d'o.-chloro-p.-crésol F. 197-198°. — Cette substance a déjà été obtenue par Schall et Dralle au moyen du chlore et du p.-crésol. Si l'on emploie 2 mol. de p.-crésol et 4 mol. de chlorure de sulfuryle, on obtient l'o.-dichloro-p.-crésol. Les auteurs font certaines remarques sur les travaux de Peratoner. — Il semble impossible que dans ces diverses réactions le phénol passe avec la forme cétonique. La réaction avec le chlorure de sulfuryle n'est pas caractéristique pour les phénols, car elle a lieu avec le carbazol, elle ne peut servir en outre à démontrer la présence d'hydroxyles phénoliques, car avec le p.-crésol, on obtient tout d'abord un dérivé dichloré.

G.-F. JAUBERT.

Condensation de l'acide phénylglycolique avec les phénols ; A. BISTRZYCKI et J. FLATAU (*D. ch. G.*, t. 30, p. 124 ; 1906). — L'acide phénylglycolique se condense très facilement avec les phénols en présence d'H²SO⁴ à 73 0/0 pour donner la lactone oxydiphénylacétique ; il se forme en même temps un second produit qui est très probablement l'ac. p.-oxyphénylacétique libre. **Le p.-oxydiphénylacétique.** Si l'on traite la sol. sodique de la lactone oxydiphénylacétique par un ac. minéral, il se sépare un corps huileux qui ne crist. pas. Par ppt. fractionnée au moyen de l'ac. acétique, on finit par obtenir une huile qui fait prise et on fait crist. dans du toluène. L'ac. p.-oxydiphénylacétique est un ac. très énergique ; ses sels ne sont pas décomposés par l'ac. acétique, mais bien par l'HCl. Difficilement sol. dans le chloroforme et le toluène, facilement sol. dans l'eau bouill., l'alcool, l'éther, l'acétone, insol. dans la ligroïne. — **Sel de baryte.** On l'obtient en faisant bouillir la lactone avec de la baryte. Il cristallise avec 4H²O, dont trois sont éliminés par la chaleur. — **Dérivé benzoylé.** Cette substance a été prép. par la méthode de Schotten au moyen du chlorure de benzoyle et d'une solution de l'acide oxydiphénylacétique. On a fait cristalliser le sel acétique (F. 152°). — **Lactone de l'acide o.-oxydiphényl-**

bromacétique. On ajoute à une sol. tiède de 1 p. de lactone oxydiphénylacétique dans 4 p. de benzène, 0,9 p. de Br. dans 2 p. de benzène. Il y a élimination de HBr, puis on évapore dans le vide et ajoute de la ligroïne. On obtient ainsi des crist. F. à 70°. — *Lactone o.-oxydiphényléthoxyacétique*. On obtient ce dérivé en faisant bouillir la lactone bromée avec de l'alc. à 70 0/0. L'éthoxylactone est fusible à 85°; en la faisant bouillir avec KOH très étendue, il y a ouverture de la chaîne lactonique et HCl précipite l'ac. o.-oxydiphényléthoxyacétique, qui crist. dans le benzène en petites aiguilles F. à 131°. L'acide phénylglycolique ne se condense pas avec les nitrophénols et les phénol-éthers, mais il se condense avec facilité avec les homologues du phénol, les crésols, l'hydroquinone, le β -naphthol, etc. — *Lactone de l'acide phényl-p.-crésylbromacétique*. Petits crist. tabulaires, F. à 94-96°. Avec le m.-crésol, on obtient la lactone correspondante F. à 122°. — *Lactone de l'acide phénylhydroquinone-acétique*. A été préparée par le procédé déjà décrit. Petits crist. F. à 153-154°. Avec le β -naphthol, on obtient la lactone correspondante, F. à 184°. G. F. JAURENT.

Sur la réduction des acides xylylique, p.-xylylique et méthyltéréphtalique et sur la préparation des acides méthyltéréphtalique et méthylisophtalique; William Henry BENTLEY et William Henry PERKIN jun. (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 178; 19,2,97). — En chauffant du pseudocumène avec AzO^3H dil. (ac. de D = 1,4; 1 vol.; H_2O , 2,5 vol.), on obtient un mélange des ac. o.- et p.-xylylique qu'on sép. par fract. de leurs éthers méthyliques. La réduction de ces ac. par Na et l'ac. isoamylique fournit un mél. d'ac. hexahydro (50-60 0/0) et d'ac. tétrahydro (40-50 0/0). On purif. les 1^{ers} en oxyd. le mél. par KMnO_4 qui décomp. compl. les tétrahydro; ceux-ci s'obtiennent purs en fract. le mél. sous 40^{mm}; ils crist. à basse temp. L'ac. tétrahydro-p.-xylylique $\text{C}_6\text{H}_7(\text{CH}_2)_2\text{CO}^2\text{H}$ crist. en prismes f. à 83°, sol. dans les diss. organ. Oxydé lac. par KMnO_4 . Fixe Br en sol. dans CHCl_3 en donnant de l'ac. dibromohexahydro-p.-xylylique f. à 124°. L'ac. hexahydro-p.-xylylique est liq. V = 251°. Le chlorure d'ac. bout à 110° sous 25^{mm}, et l'éther éthylique à 224° sous H norm. L'anilide crist. en prismes f. à 115°. L'éther bromohexahydro-p.-xylylique bout à 170-180° sous 55^{mm}. Chauffé avec de l'aniline, il se transf. en éther tétrahydro-p.-xylylique, bouil. à 155° sous 60^{mm}. L'ac. tétrahydro-o.-xylylique crist. en tables f. à 103°, et l'ac. hexahydro-o.-xylylique en tables f. à 76-78°, V = 250-255°. L'anilide crist. en aig. f. à 180°. L'éther bromohexahydroxylylique f. à 160-170°; l'aniline le transf.

éther tétrahydroxylique, $V = 228^\circ$ sous 752^{mm} . Dans l'oxyd. pseudocumène, il se forme également de l'ac. *méthyltéréphtalique* (Fittig et Laubinger, *Ann. Chem.*, t. 151, p. 276) et de l'ac. *éthylisophtalique* (1.2.4), poudre blanche $f. > 320^\circ$, insol. dans diss. org., peu sol. dans H^2O . On obtient aussi cet ac. en oxydant c. isoxylylique (1.4.2) par $KMnO^4$. L'*éther méthylque* crist. en p. f. à $79-80^\circ$. Le *méthyltéréphtalate de méthyle* crist. en aig. à $73-74^\circ$; par réduction, l'ac. corresp. fournit un ac. *tétrahydroéthyltéréphtalique* f. à $240-245^\circ$, dont l'*éther méthylque* bout $165-170^\circ$ sous 20^{mm} .

P. FREUNDLER.

Sur quelques éthers des acides phtalique et tétrachlorphtalique; R. MEYER et A. JUGILEWITSCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 780; 1.4.97). — L'un des auteurs a étudié précédemment l'action du chlorure de phtalyle sur quelques phénols et il a obtenu en général des éthers phtaliques de ces derniers. En opérant cependant avec β -naphтол il observa une réaction secondaire qui conduisit à la formation du β -naphтоfluorane; comme les éthers de l'acide phtalique sont en général de structure symétrique et que les fluoranes peuvent sûrement être considérés comme de type asymétrique, la question de la constitution des éthers phtaliques s'est de nouveau posée et il a paru nécessaire à l'auteur de faire faire de nouvelles recherches pour savoir si les éthers qui se forment par l'action des chlorures alcooliques sur le phtalate d'argent sont identiques ou différents de ceux qui prennent naissance par l'action du chlorure de phtalyle sur les alcools; quoique quelques données expérimentales aient déjà été fournies par les travaux de Graebe, l'auteur a pu encore comparer entre eux chacun des éthers suivants préparés par les deux méthodes. Éthers neutres benzyliques, p.-nitrobenzyliques, cétyliques et éthers acides benzyliques des acides phtalique et tétrachlorphtalique. Ces recherches ont démontré que dans tous les cas examinés les éthers préparés par les deux méthodes sont absolument identiques.

F. REVERDIN.

Étude pharmacologique du groupe des acides et aldéhydes oxybenzoïques; Pio MARFORI (*Ann. Chim. Farm.*, t. 24, p. 481; 1.12.96). — L'ac. protocatéchique, l'ac. vanillique, l'ac. isovanillique, l'ac. vératrique, l'aldéhyde protocatéchique, la vanilline, l'isovanilline et la méthylvanilline n'ont aucun effet sur l'organisme. — Ces acides ne sont pas antiseptiques, et leur action antipyrétique, ainsi que celle de l'aldéhyde, est presque nulle. — L'aldéhyde protocatéchique et la méthylvanilline (injectées dans le sang) amènent

des désordres passagers consistant en agitation et paralysie des organes moteurs. — La méthylvanilline a, en outre, une action stupéfiante. — Les acides qui possèdent un hydroxyle libre sont éliminés de l'organisme sous forme d'éthers; très peu sont transformés, comme l'acide véricique que l'on retrouve intact dans l'urine. — Les aldéhydes, pendant leur passage dans l'organisme, sont totalement oxydés, la méthylvanilline exceptée, qui ne subit qu'une oxydation partielle.

G. F. JAUBERT.

Sur les dérivés de la benzoparathiazine; Oskar UNGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 607; 12.4.97). — L'auteur a étudié l'action de l'acide bromacétique sur l'o-aminothiophénol qui lui a fourni une *cétodihydrobenzoparathiazine* tandis que le bromure de bromacétyle donne lieu à la formation d'une base qui prend naissance, par l'action de 2 molécules d'aminothiophénol sur 1 molécule de bromure de bromacétyle. En faisant réagir l'aminothiophénol sur l'o-bromacétophénone il se forme un produit presque ins. dans les véhicules ordinaires et dont la composition se rapproche de celle de la *phénylbenzoparathiazine* $C^{14}H^{13}AzS$. Enfin, lorsqu'on chauffe au B.-M. l'aminothiophénol avec un grand excès de bromure d'éthylène et qu'on agite avec HCl ét. on obtient le chlorhydrate d'une base dépourvue de Br, F. 82°, constituée par l'éther éthylnique de l'o.-aminothiophénol. Si l'on chauffe par contre la solution de l'o.-aminothiophénol dans le bromure d'éthylène avec vol. égal d'HCl à 5 0/0 à 150-160° il se forme presque exclusivement l'éther brométhylque $C^6H^4 \begin{matrix} < AzH^2 \\ S.CH^2. CH^2Br \end{matrix}$

F. REVERDIN.

Action de l'éther oxalique sur les composés amidés aromatiques (II); R. MEYER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 768; 12.4.97). — L'éther oxalique réagit très facilement avec les amines en éliminant de l'alcool, les monamines fournissent des oxamides symétriques substituées, les m.- et p.- diamines des éthers éthyliques d'acides oxamiques substitués tandis que les o.- diamines donnent des combinaisons caractérisées par la présence d'un noyau à 6 atomes et qui peuvent aussi être considérées comme des oxamides substituées. Hinsberg ayant fait remarquer à l'auteur que ces derniers composés pourraient être identiques aux dioxyquinoxalines obtenues par lui-même en faisant réagir l'acide oxalique sur l'o.-diamine, cette supposition a été examinée et s'est montrée tout à fait exacte. Le composé obtenu en faisant réagir l'éther oxalique sur l'o.-toluylènediamine-

1.3.4 est absolument semblable à la dioxytoluquinoxaline préparée d'après les indications d'Hinsberg au moyen de l'acide oxalique. Les auteurs diffèrent seulement d'opinion sur la constitution des composés obtenus qui peut être interprétée de deux manières différentes.

F. REVERDIN.

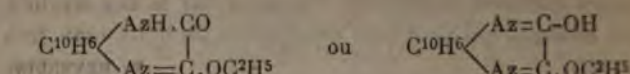
Même sujet (III); R. MEYER et W. MULLER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 770; 12.4.97). — La condensation de l'éther oxalique avec les amines de la série du naphthalène se passe de la même manière qu'avec les amines de la série du benzène. Avec l' α et la β -naphthylamine on obtient, suivant que l'on opère en présence ou en absence d'alcool, de l'acide naphtyloxaminique, l'éther éthylique dudit ou de la dinaphtyloxamide. Avec la 1.2-naphtylène-diamine il se forme la 1.2-naphtylène-oxamide $C^{10}H^8 \begin{matrix} \swarrow \text{AzH.CO} \\ \searrow \text{AzH.CO} \end{matrix}$ ainsi qu'une

autre substance non déterminée; avec la 1.4-naphtylène-diamine on obtient l'éther éthylique de l'acide 1.4-naphtylènedioxyaminique $C^{10}H^6(\text{AzH.CO.COOC}^2\text{H}^5)^2$. Cet éther est très facilement saponifié; traité par la lessive de soude étendue il se transforme en sel de Na de l'acide 1.4-naphtylènedioxyaminique et abandonné pendant 12 heures avec de l'ammoniaque aqueuse en 1.4-naphtylène-dioxamine très difficilement sol. L'éther oxalique réagit sur la 1.5-naphtylène diamine de la même manière que sur son isomère 1.4. Le sel de Na de l'acide 1.5-naphtylène-dioxyaminique obtenu par saponification de l'éther correspondant est très peu soluble; l'acide 1.5 montre plus d'analogie avec l'acide p-phénylène-dioxyaminique que son isomère 1.4. Pour d'autres propriétés telles que la formation de la quinone ou des matières colorantes azoïques, c'est au contraire l'acide 1.4 qui présenterait le plus d'analogie avec le dérivé de la série du benzène. F. REVERDIN.

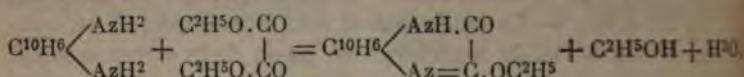
Même sujet (IV); R. MEYER et W. MULLER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 775; 12.4.97). — La 1.8-naphtylène-diamine se comporte envers l'éther oxalique d'une manière toute différente que les autres amines étudiées jusqu'ici; lorsqu'on chauffe au B.-M. 1 p. de diamine avec 10 p. d'éther oxalique on obtient le corps rouge déjà décrit par de Aguiar, ainsi qu'une certaine quantité d'oxalate de naphtylènediamine. Les auteurs discutent la constitution $C^{10}H^5(C^2H^5) \begin{matrix} \swarrow \text{AzH.CO} \\ \searrow \text{AzH.CO} \end{matrix}$

donnée à ce composé par de Aguiar, ils arrivent à la conclusion, après avoir examiné et étudié son produit de réduction, que le corps

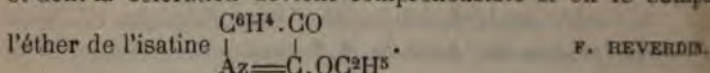
rouge en question constitue l'éther *monoéthylique d'une dioxy-naphthoquinoxaline*



qui prendrait naissance en vertu de l'équation suivante :



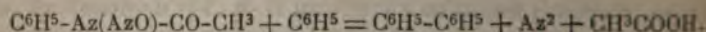
et dont la coloration devient compréhensible si on le compare à



Sur l'action du chlorocarbonate d'éthyle sur la formanilide; H. L. WHEELER et H. F. METCALF (*Am. chem. Journ.*, t. 13, p. 217; 24.3.97). — Le chlorocarbonate d'éthyle réagit dir. sur la formanilide, à chaud, en donnant principalement du formylphényluréthane et du phényluréthane; il se dégage en même temps CO, CO² et C²H⁵Cl, et il se forme un peu de diphenylformamidine. — Le *formylphényluréthane* C⁶H⁵Az < $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$, s'obtient aussi en chauffant un mél. équimol. d'éthylisoformanilide et de chlorocarbonate d'éthyle. Il bout à 149-151° sous 15^{mm}. La phénylhydrazine le déc. à froid en donnant de la formylphénylhydrazine f. à 140°.

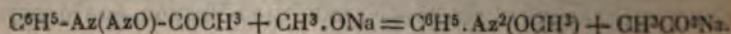
P. FREUNDLER.

Sur les nitrosamines acylées; Eug. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 366; 8.3.97). — La nitrosoacétanilide C⁶H⁵-Az(AzO)-CO-CH³ et ses homologues se rapproche beaucoup des diazoïques normaux par l'allure de ses propriétés. Elle réagit sur les hydrocarbures aromatiques et le thiophène à la température habituelle en produisant un dégagement d'azote, mise en liberté d'acide acétique et formation d'un produit de condensation :

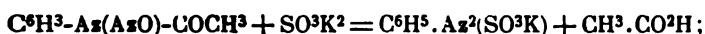


Avec le toluène on a de même le phényltolyle, avec le thiophène la phénylthiophène.

Le méthylate de sodium transforme la nitrosoacétanilide en éther méthylique du diazobenzène et non pas en nitrosométhylaniline



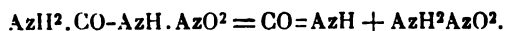
Le nitrosoacétanilide donne avec le sulfite de potassium suivant les conditions expérimentales, soit le benzène diazosulfonate de potassium :



soit le sel de potassium de l'acide phénylhydrazine disulfonique $\text{C}^6\text{H}^5\text{-Az(SO}^3\text{K)-AzH-(SO}^3\text{K)}$.

Ces propriétés de la nitrosoacétanilide ne lui sont pas spéciales et se retrouvent dans ses dérivés parachloré et parabromé, ainsi que dans la nitrosodiphénylurée $\text{C}^6\text{H}^5\text{-Az(AzO)-CO-AzHC}^6\text{H}^5$. — Dans les nitrosamines grasses se manifeste également une allure de ce genre; le nitrosométhyluréthane $\text{CH}^3\text{.Az(AzO)-CO}^2\text{C}^3\text{H}^5$ possède par exemple la propriété *méthylante* découverte par Pechmann dans le diazométhane : les deux naphthols sont transformés à froid par ce corps en éthers méthyliques. L. SIMON.

Sur l'action du diazométhane sur les nitramines (suite);
H. von PECHMANN et **Otto DEGNER** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 646; 12.4.97). — Lorsqu'on méthyle des tautomères au moyen du *diazométhane*, on obtient en général des éthers oxygénés, c.-à-d. ceux qui dér. de la forme la plus acide. Les *nitramines* présentent quelques exceptions à cette règle. — *Phénylnitramine* $\text{C}^6\text{H}^5\text{.Az(OH).AzO}$. Le diazométhane la transforme presque exclus. en éther oxygéné (β -diazobenzolate de méthyle, Bamberger, *D. ch. G.*, t. 27, p. 374). Il ne se forme que des traces de phénylméthylnitramine $\text{C}^6\text{H}^5\text{.Az(CH}^3\text{).AzO}^2$. — *Méthylnitramine* $\text{CH}^3\text{.AzH.AzO}^2$. L'action du diazométhane donne naissance à la *diméthylnitramine* f. à 57° ($\text{CH}^3\text{,}^2\text{Az.AzO}^2$. — *Nitramide*. On obtient autant de diméthylnitramide que d'éther oxygéné. — La *nitro-urée* $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{AzH.AzO}^2 \end{smallmatrix}$ se dédouble, sous l'action du diazométhane (en sol. étherée), en *ac. isocyanique* et en *nitramide*



L'*ac. isocyanique* réagit sur l'excès de diazométhane en donnant l'*isocyanate de méthyle* CO.Az.CH^3 , qui dist. avec l'éther et qu'on a reconnu par les réact. suiv. : *transf. en méthylphénylsemicarbazide* $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzH.CH}^3 \\ \text{AzH.AzH.C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, f. à 154-155°, sol. dans les diss. organ., sauf la ligroïne, et qui donne un *dér. nitrosé* jaune; l'*oxyde* de ce comp. par HgO fournit du *méthylamidocarbonylazobenzène*

$\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{Az} = \text{Az} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, aig. rouges f. à 86° , sol. dans la ligroïne.
 L'anilide transf. l'isocyanate de méthyle en méthylphénylurée sym.
 $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{AzH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, paillettes blanches f. à 150° , sol. H_2O bouill.,
 col. en violet par le mél. chrom.; la *p*-bromaniline donne avec
 l'isocyanate la méthyl-*p*-bromophénylurée sym., en aig. f. à 212° ;
 le gaz AzH_3 transf. le même isocyanate en méthylurée f. à 102° ;
 les carb. alcalins à froid le dédoublent en CO_2 et diméthylurée.
 — Le résidu de la dist. de l'isocyanate de méthyle fournit par
 fract.: 1° la méthylnitro-urée $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{AzH} \cdot \text{AzO}_2 \end{smallmatrix}$, en aig. f. à 105° ,
 sol. dans les diss. org., sauf la ligroïne. Ce comp. provient de
 l'action du diazométhane sur la nitro-urée non décomp. C'est un
 acide qui forme des sels; celui de *K* crist. en aig. f. avec déc. à
 145° , sol. dans l'alc.; le sel mercurieux est insol. dans H_2O . — On
 obtient l'isomère $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzH}_2 \\ \text{Az}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \cdot \text{AzO}_2$ en nitrant la méthylurée
 (Thiele et Lachmann, *Ann. Chem.*, t. 288, p. 285); cet isom. f.
 à 56° et crist. en aig.; le sel de *K* f. à 160° avec déc.; les sels
 d'*Ag* et d' AzH_4^+ s'obt. facilement. — 2° La méthylnitramine fus. à
 38° (de la diméthylnitramine si l'on a empl. un excès de diazomé-
 thane). — 3° L'éther de la méthylnitramine $\text{CH}_3\text{Az} < \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{AzO} \end{smallmatrix}$, liq.
 jaunâtre. — L'action du diazométhane sur l'éthylnitro-urée sym.
 donne du cyanate d'éthyle et de la méthylnitramide.

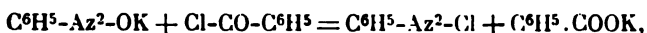
P. FREUNDLER.

Sur les dérivés acétylés des nitrosamines; contribution à la
 question des diazoïques; J. W. BRUHL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 816;
 26.4.97). — M. Bamberger (*D. ch. G.*, t. 27, p. 916 et 3420; t. 28,
 p. 330; t. 30, p. 366) et M. von Pechmann (*Ibid.* t. 25, p. 356;
 t. 27, p. 651 et 703) ont montré que les dér. acétylés, benzoylés,
 etc., des nitrosamines, pouvaient être obt. à partir des diazoïques
 corresp. et que leur propr. sont réellement très voisines de celles
 des diazoïques. Si l'on calcule la réfraction moléc. du radical AzO
 dans les nitrosamines, on trouve que $r_a = 5,2$ à $5,5$ en moyenne.
 Or, en soustrayant r_a de l'uréthane $\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} > \text{AzH}$ de r'_a de la
 nitrosamine corresp. $\begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} > \text{Az} \cdot \text{AzO}$, on trouve pour AzO une
 valeur bien supérieure à $5,5$. On ne peut expliquer cette anomalie
 qu'en admettant que les nitrosamines renferment un groupement

diazoïque — $\text{Az}=\text{Az}$ — ou $>\text{Az}\equiv\text{Az}$. Les réfractions atomiques conduisent donc aux mêmes conclusions que les propriétés chimiques.

P. FREUNDLER.

Essais comparatifs sur les isodiazotates normaux ; E. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 214 ; 25.1.97). — Le diazobenzène sodé, en même temps que le diazo-para-toluène sodé, se transforme par benzoylation, d'après la méthode de Baumann-Schotten, en un dérivé benzoylé. Leurs isomères, par contre, dans les mêmes conditions, ne donnent aucun dérivé acidylique, mais sont transposés en diazoates normaux. L'auteur suppose que cette réaction étrange repose sur une première phase :



le chlorure de diazobenzène formé étant ensuite transposé par l'alcali en excès en dérivé isodiazoïque. En effet, une sol. alc. de chlorure de picryle, additionnée du sel de potassium de l'isodiazobenzène, donne un ppté de picrate de potasse, et il se forme du chlorure de diazobenzène. — *Acétylation de l'isodiazobenzène potassé*. 3 gr. de sel de K furent dissous dans 20 cc. d'eau et 10 cc. de NaOH, puis acétylés à -15° avec 2 gr. d'anhydride acétique. Il se forme un sel de diazobenzène qui peut être copulé avec le β -naphтол. — *Benzoylation*. Le dérivé isodiazoïque donne les mêmes résultats à la benzoylation. Le dérivé normal donne à la benzoylation une grande quantité de nitrosobenzanilide. La benzoylation de l'isodiazo-p-toluène potassé donne des résultats négatifs, tandis qu'avec le sel normal on obtient un bon rendement en nitrosobenzotoluide. — *Action de l'amalgame de sodium*. Le p-bromodiazobenzène potassé normal, traité par NaHg, ne donne que des traces d'hydrazine. Le dérivé iso en fournit, par contre, une grande quantité. 3 gr. $i\text{-C}^6\text{H}^4\text{.Br-Az}^2\text{OK}$ (teneur 25,19) sont dissous dans 40 cc. $\text{H}_2\text{O} + 1$ cc. de NaOH à 8 0/0 et traités après filtration par 19 gr. d'amalgame de sodium à 4 0/0. Au bout de peu de temps, il se dépose des petits feuilletés de p-bromophénylhydrazine. Rendement en base, 05,92, F. 102° , soit 54 0/0 de la théorie. Les auteurs ont encore fait des essais avec le p-chlordiazobenzène potassé normal. Ce dérivé ne donne que des traces d'hydrazine (7 0/0 de la théorie) ; avec le dérivé iso, on obtient, au contraire, dans les mêmes conditions, un rendement de 74 0/0. Il en est de même avec le p-diazosulfanilate de sodium normal, qui donne par réduction 28 0/0 d'hydrazine, tandis que le dérivé iso en donne 70,5 0/0.

G. F. JAUBERT.

Sur la décomposition des diazoïques; action des alcools méthylique et éthylique sur l'acide p.-diao-m.-toluènesulfonique en présence de substances variées; John J. GRIFFIN (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 163; 24.3.97). — Les résultats généraux de ce travail sont les suivants: — 1° En présence de poudre de Zn ou d'un alcali en excès, l'ac. p.-diao-m.-toluènesulfonique est décomposé par les alcools en donnant uniquement de l'ac. m.-toluènesulfonique; — 2° En présence d'alco. sat. de gaz AzH_3 , on obtient le sel d' AzH_4^+ de l'ac. p.-toluidine-m.-sulfonique; — 3° La nature de l'alco. employé a une influence presque nulle sur la marche de la réaction; — 4° Si l'on opère en présence de CaCO_3 , à froid, la déc. du diazoïque ne s'effectue pas, même après 12 heures. — L'auteur décrit en outre un certain nombre de composés. — La m.-toluènesulfamide $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{AzH}_2$, a été obtenue sous forme de prismes ou de lamelles f. à 104° , sol. dans l'alcool. Elle n'est pas attaquée par le méf. chromique. — L'ac. m.-sulfamidobenzoïque, fond $> 200^\circ$; le sel de Ba $(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{AzH}_2)_2\text{Ba} + 4,5\text{H}_2\text{O}$ crist. en lamelles et celui d'Ag en aig. anhydres, insol. dans H_2O .

P. FREUNDLER.

Sur les combinaisons diazoïques normales; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 339; 8.3.97). — Contrairement à l'affirmation de Bamberger, la combinaison potassique du diazobenzène normal peut être réduite comme la combinaison isodiazoïque et avec un rendement comparable, par l'amalgame de sodium, à l'état d'hydrazine substituée. Le fait est général et s'applique aux autres diazoïques normaux.

L. SIMON.

Sur l'action du chlorure de benzoyle sur les diazoïques isomériques; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 621; 12.4.97). — MM. Blomstrand et Bamberger ont publié récemment que $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ réag. sur les diazoïques normaux (syn) en donnant la nitrosobenzanilide ou ses homologues, tandis qu'il transf. simplement les isodiazoïques (anti) en diazoïques normaux, et qu'il ne se formait dans ce dernier cas qu'une trace de dérivé nitrosé impur [Bamberger, *D. ch. G.*, t. 29, p. 473; t. 30, p. 214; Blomstrand, *Journ. prakt. Ch.* (2), t. 54, p. 325]. — M. Hantzsch a répété ces exp. en empl. tantôt les quant. calc. de chlorure de benzoyle, tantôt un grand excès, et en opérant dans des condit. aussi ident. que possible. Il a reconnu que les diazoïques syn et anti (normaux et iso) fournissent toujours les nitrosobenzanilides corresp. et en quant.

égales. Les rendements varient de 5 à 25 0/0, suivant les quant. de chlorure de benzoyle empl. — Les eaux-mères des dérivés nitrosés renf. du diazoïque normal, car on peut les copuler avec le sel R. — M. Hantzsch ne s'explique pas la divergence de ses résultats et de ceux des auteurs précéd. cités.

P. FREUNDLER.

Relations entre les bases azoniums et les safranines ; O. FISCHER et E. HEPP (*D. ch. G.*, t. 30, p. 391 ; 23.2.97). — Les auteurs ont étudié les prod. d'addition qui se forment par l'action de l'iodeure de méthyle sur la phénazine et la naphthophénazine. On obtient ainsi des bases azoniums qui se transforment, sous l'influence d'un alc., en dérivés de l'aposafranone ou de la rosindone. En présence de AzH_3 , il se forme des dérivés de l'aposafranine ou de la rosinduline. — *Sels de ms.-méthyl-naphtophénazonium*. L'iodeure a déjà été décrit. Le chlorure, obtenu par double décomposition, est sous forme d'aiguilles brunes. Le nitrate, le chromate et les sels de platine et d'or ont aussi été préparés, de même le dérivé éthylé à l'azote azinique. -- *ms.-Méthylrosinduline*. Ce corps se forme par l'action prolongée sur le chlorure de méthyl-naphtophénazonium de l'ammoniaque alcoolique. Il y a transposition de la double liaison. Les auteurs en ont préparé le chlorhydrate, le nitrate, les sels d'or et isolé la base F. 138° avec décomposition. Si l'on remplace la sol. alc. d'ammoniaque par de la potasse caustique, il se forme la rosindone. Elle se forme plus facilement encore en chauffant la rosinduline à 180° avec HCl. — *Safraninone*. A été préparée par l'action de l'acétate de soude ou de la potasse alcoolique sur la safranine (1 p. de chlorhydrate de phénosafranine, 1 p. d'acétate de soude crist., 100 p. d'eau ; on chauffe à 150°). Le dérivé acétylé, obtenu au moyen de l'anhydride acétique, F. 280°. Les auteurs ont préparé la combinaison salicylaldéhydrique de la safraninone. — *Safranol*. Les auteurs n'ont pu en préparer qu'un éther monométhylque. Le chlorhydrate de safranol est facilement dissocié par l'eau. Le dérivé acétylé fond à 265-268°. — *Monométhylphénosafranine*. A été obtenue au moyen de la monométhyl-p.-phénylène-diamine oxydée avec 2 molécules d'aniline. Cette safranine ne donne qu'un dérivé monoacétylé, ce qui prouve bien qu'elle n'est pas une base azonium.

G. F. JAUBERT.

Bases azoniums de l'aposafranine, de la rosinduline et de leurs isomères ; F. KEHRMANN et N. SCHAPOSCHNIKOFF (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2967 ; 22.12.96.) — *Sels de phénylphénazonium*. Le sel double de fer est formé d'aiguilles F. 186° ; elles se dis-

solvent dans l'alcool et l'ac. acétique bouillants, difficilement dans l'alcool, l'ac. acétique froids, l'acide chlorhydrique à 20 0/0 et l'éther. Ces diverses solutions ne présentent aucune fluorescence.

— *Nitrate de phénylphénazonium*. A été préparé en neutralisant en sol. aq. par du carb. d'ammoniaque le sel de fer, puis ajoutant l'ac. nitrique et saturant par du nitrate de potasse ou de soude. On obtient ainsi des crist. colorés en rouge brun, F. 192°, facilement sol. dans l'eau et répondant, à 110°, à la formule $C^{15}H^{13}Az^2.AzO^3$. Le chlorhydrate $C^{15}H^{13}Az^2Cl$ est si soluble qu'il n'a pu encore être isolé. — *Sels de phénylnaphtophénazonium*. Le sel double de Fe est fusible à 202°. Le nitrate crist. en prismes F. 225°, répondant à la form. $C^{22}H^{15}Az^2AzO^3H$. Le nitrate est facilement soluble dans l'eau froide avec fluorescence jaune, insoluble dans une sol. saturée de salpêtre. — $(C^{22}H^{15}Az^2)^2PtCl^6$. Poudre cristalline rouge brique. — $(C^{22}H^{15}Az^2)^2Cr^2O^7$. Poudre cristalline rouge vif.

Les auteurs ont encore préparé l'iodure et le sel double de Hg.

G. F. JAUBERT.

Sur le phénylhydrazinedisulfonate de potassium ; Eug. BAMBERGER et Max. MEYENBERG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 374 ; 4.3.97).

— Le sulfite de potassium neutre s'unit au benzènediazosulfonate de potassium $C^6H^5-Az^2-SO^3K$ ou à l'isodiazobenzène potassé pour donner un nouveau dérivé phénylhydrazinique, le phénylhydrazine disulfonate de potassium $C^6H^5-Az(SO^3K)-AzH(SO^3K)$ qui possède les propriétés suivantes :

1° Un traitement prudent par l'acide chlorhydrique le transforme dans le monosulfate de phénylhydrazine de Strecker Römer $C^6H^5-AzH-AzH-SO^3K$;

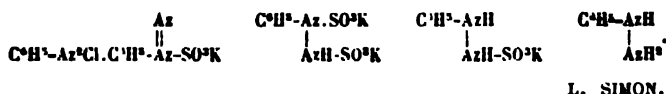
2° L'acide chlorhydrique bouillant le transforme en phénylhydrazine et acide sulfurique ;

3° Les alcalis étendus (en présence ou non d'eau oxygénée) fournissent le benzène diazosulfonate de potassium de Fischer $C^6H^5-Az^2-SO^3K$;

4° Chauffé à 90° avec une solution moyennement concentrée de potasse, il donne le corps précédent, puis ultérieurement un peu de diphenyle et la combinaison $C^6H^4 \begin{smallmatrix} SO^3K \\ \swarrow \\ AzH-AzH-SO^3K \end{smallmatrix}$ qui possède la propriété de réduire à froid la liqueur de Fehling et qui sous l'action de l'acide chlorhydrique ne donne pas la phénylhydrazine, mais l'acide parasulfonique facile à caractériser ;

5° Enfin le nouveau sel ne réduit pas la liqueur de Fehling.

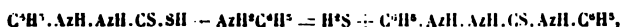
Ce corps présente l'intérêt d'être l'intermédiaire intéressant dans le processus de la préparation de la phénylhydrazine :



Sur la constitution de quelques hydrazones ; P. C. FREER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 736; 12.4.97). — Lorsqu'on bromo l'acétone-phénylhydrazone en sol. dans l'éther absolu on obtient le *bromhydrate d'acétone-p.-bromphénylhydrazone* qui se transforme, par oxydation au moyen de l'air, en un composé explosible fusible à 33° constitué très probablement par le *p.-brombenzène-azo-isopropylène*. Ce dernier, traité par le brome en sol. dans CHCl_3 , donne deux *perbromures* $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{Br}^6$, F. 91° et $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2\text{Br}^5$, F. 102°, qui par réduction au moyen de l'amalgame de sodium se transforment de nouveau en acétone-p.-bromphénylhydrazone et par ébullition avec l'eau éliminent Br. L'acétophénophénylhydrazone se comporte envers le brome de la même manière. Par contre, le soi-disant éther phényl- β -azocrotonique de Bender et Nef donne lieu à des réactions différentes, il ne fournit pas de perbromure avec le brome, mais élimine HBr avec formation de résines. HBr en sol. éth. le transforme complètement, probablement en dérivés bromés de la pyrazolone. L'auteur estime que le résultat de ses recherches, qu'il poursuit du reste, montre la voie dans laquelle on doit s'engager pour arriver à la connaissance de la constitution des hydrazones.

F. REVERDIN.

Sur un nouveau mode de préparation des thiosemicarbazides ; M. BUSCH et Herm. RIDDER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 843; 26.4.97). — La condens. de l'ac. phénylsulfocarbazinique avec l'aniline qui donne de la diphénylthiosemicarbazide, suivant l'équation :

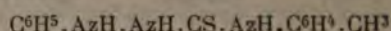


a pu être appliq. aux amines. *prim. arom.* avec des rendements médiocres, et aux amines secondaires, mais non pas à l'ammoniaque et aux amines grasses. En satur. de gaz AzH^3 une sol. étherée d'ac. phénylsulfocarbazinique, on obtient le sel d' AzH^3 , f. à 117°,5, sol. dans l'alc. et H_2O . Chauffé à 120°, ce sel perd H^2S et se décomp. sans cependant donner de phénylthiosemicarbazide



En chauffant l'ac. phénylsulfocarbazinique avec AzH^3 alc., on

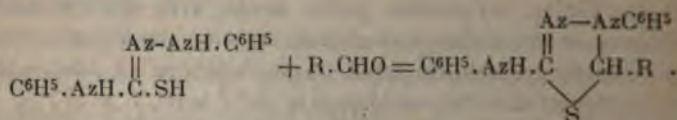
obt. de la diphenylthiocarbazide f. à 150° ($C^6H^5.AzH.AzH.CS$). L'aniline réagit à 110° sur le même ac. en donnant la diphenyl-4-thiosemicarbazide f. à 176°. Avec l'o.-toluidine, on obtient de même la *phényl-1-o.-tolyl-4-thiosemicarbazide*



qui crist. en aig. blanches f. à 153°, sol. dans l'alc. Les auteurs ont préparé les comb. suivantes en chauffant les sol. ébérées des composants à 110°, jusqu'à cessation du dég. de H^2S ; la *phényl-1-dipropyl-4-thiosemicarbazide* $C^6H^5.AzH.AzH.CS.Az(C^3H^7)_2$ avec la dipropylamine et l'ac. phénylsulfocarbazonique); aig. blanches f. à 104°, sol. dans la ligroïne, insol. H^2O . La *phényl-diamyl-4-thiosemicarbazide* $C^6H^5.AzH.AzH.CS.Az(C^5H^{11})_2$, aig. blanches f. à 95° sol. dans l'alc. et l'ac. acétique. La *phényl-dibenzylthiosemicarbazide* $C^6H^5.AzH.AzH.CS.Az(C^7H^7)_2$, prism. transp., f. à 139°, ins. dans H^2O , peu sol. dans l'éther et la ligroïne, sol. dans les autres diss. organ. La *phényl-1-phénylméthyl-4-thiosemicarbazide* $C^6H^5.AzH.AzH.CS.Az\begin{smallmatrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{smallmatrix}$ (avec la monométhylaniline), crist. en aig. blanches, f. à 142°, sol. dans les diss. org., sauf l'éther. La *phényl-1-pipéridyl-4-thiosemicarbazide* $C^6H^5.AzH.AzH.CS.Az.C^8H^{10}$ crist. en aig. f. à 120°, sol. dans les diss. usuels. Aucune de ces réactions n'est quantitative, car il se dépose toujours du S.

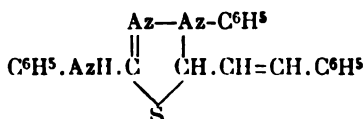
P. FREUNDLER.

Sur l'action des aldéhydes sur les thiosemicarbazides; M. BUSCH et Herm. RIDDER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 849; 26.4.97). — M. Pulvermacher a montré que les dér. alcoylés des thiosemicarbazides réagissent sur les aldéhydes aromatiques en donnant naissance à des comb. du type $R.CH=Az.AzH.CS.AzHR'$ (*D. ch. G.*, t. 27, p. 613). Les semicarbazides elles-mêmes s'unissent aux aldéhydes en présence de HCl seulement, pour donner des *thiohiazolines* substit. ; elle réag. alors sous leur forme tautom.

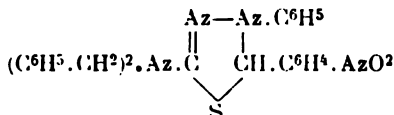


L'anilidodiphenylthiohiazoline ($R=C^6H^5$), s'obtient en traitant la diphenylthiosemicarbazide par l'ald. benzoïque en prés. d'alc. sat. de gaz HCl. On ppte par l'éther. Le chlorhydrate $C^{20}H^{17}Az^2S.HCl$ crist. en aig. jaunâtres, insol. dans H^2O , sol. dans l'alc. et l'ac.

acétique. F. 240°. Pour isoler la *base* on déc. le chlorh. par AzH^3 lil. et on extrait par l'éther. La *biazoline* crist. en aig. rougeâtres, f. à 105-106°, sol. dans l'alc. et C^6H^6 avec une col. rouge. Elle se transf. fac., surtout par la chaleur, en une masse brune insol. et amorphe qui a pour formule $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{Az}^2\text{S}$. Les auteurs ont prép. les comb. analogues avec d'autres ald. arom., mais ils n'ont obtenu que les chlorh. à l'état pur. Le *chlorhydr. d'anilidophényl-m.-nitrophénylthiobiazoline* ($\text{R}=\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^2$), $\text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{Az}^4\text{O}^2\text{S}.\text{HCl}$ crist. en aig. jaunes f. à 203°, sol. dans l'alc. et l'éther. Le *chlorh. d'anilidophénylcinnaménylthiobiazoline*



crist. en aig. jaunes f. à 216°; la sol. alc. du sel est colorée en violet par AzH^3 . Le *chlor. d'anilidophénylméthylthiobiazoline* ($\text{R}=\text{CH}^3$), prép. avec CH^3CHO , crist. en tables limpides f. à 147°; H^2O le dissocie en CH^3CHO et diphenylthiosemicarbazide. Le *chlor. de dibenzylamidophénylnitrophénylthiobiazoline*

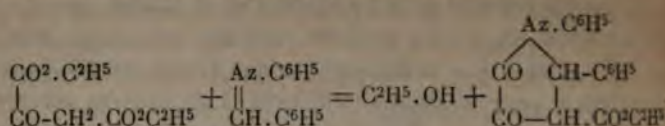


prép. avec la phényldibenzylthiosemicarbazide et l'ald. m.-nitrobenzoïque, crist. en paillettes blanches, insol. dans H^2O , sol. dans l'alc. F. 108°.

P. FREUNDLER.

Synthèse de quelques éthers dihydrodicétopyrrolcarbo-
niques substitués au moyen de l'éther oxalacétique et des
aldéhydo-amines; Robert SCHIFF et C. BERTINI (D. ch. G.,
t. 30, p. 601; 12.4.97). — La benzyldène-aniline et l'éther acétyl-
 acétique s'unissent au B.-M. en prés. d'alc. pour donner le comp.
 $\text{C}^6\text{H}^5.-\text{CH}.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5$
 $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}.\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, qui crist. en aig. f. à 103-104°, sol. dans
 l'alc. Cette subst. est décomp. par les acides. On peut aussi la
 prép. en chauff. au B.-M. un mél. équimol. d'éther acétylacétique
 et d'aniline et en ajoutant ensuite 1 mol. d'aniline. — L'*éther oxa-*
lacétique et la benzyldène-aniline s'unissent de la même façon

pour donner du *dicétodiphénylpyrrolcarbonate d'éthyle*



Prismes jaunâtres f. à 171°, stables vis-à-vis des ac. et des alc.; sol. sans déc. dans SO^4H^2 conc.; déc. par AzO^3H à chaud. Col. pourpre avec FeCl^3 ; ne fixe pas Br. Traité par $\text{C}^2\text{H}_5\text{ONa}$ anhydre, cet éther donne un *dér. sodé* $\text{C}^{19}\text{H}^{16}\text{AzO}^4\text{Na}$, insol. dans l'alc. — Il existe également des *dérivés barytiques et cupriques*. — Avec AzH^3OH , suiv. les cond., on obtient tantôt une *oxime* f. à 217°, insol. dans l'éther, tantôt une *oxime isomér.* f. à 110°, sol. dans l'alc., l'éther et C^6H^6 . Les auteurs ont prép. de la même façon le *dicétotolylphénylpyrrolcarbonate d'éthyle*, f. à 152-153°; le *dicétophénylnitrophénylpyrrolcarbonate d'éthyle*, f. à 208-209°; le *dicétonitrophényl-phénylpyrrolcarbonate d'éthyle*, f. à 198-200°; le *dicétonaphtylphénylpyrrolcarbonate d'éthyle*, f. à 143-143°; le *dicétobenzène-azodiphénylpyrrolcarbonate d'éthyle*, f. à 215°, et le *dicétodiphénylpyrrolcarbonate acide d'éthyle*, f. à 237°.

P. FREUNDLER.

Identité de la formopyrine avec la méthylène diantipyryne;

Guido PELLIZZARI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 407; 18.11.96).

— La formopyrine de Marcourt est, d'après l'auteur, identique avec la méthylène diantipyryne de Pellizari, ce qui a été démontré en outre par F. Stolz.

G. F. JAUBERT.

Synthèse du triazol et de ses dérivés; G. PELLIZZARI et C.

MASSA (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 413; 18.11.96).

— Comme Pellizari l'a déjà démontré, les dérivés du triazol prennent naissance par condensation de la formamide avec la formylhydrazine.

— Pour éviter la formation de formylhydrazine, on peut chauffer directement le HCl de phénylhydrazine avec 2 mol. de formamide. Dans ce cas, il se forme dans une première phase de l'ammoniaque et de la formylhydrazine et dans une seconde phase le p.-tolyl-triazol, F. 67°, Eb. 265°, sol. dans l'éther, l'alcool, le benzène, le chloroforme et l'acétone, peu sol. dans CS^2 et la ligroïne, insol. dans H^2O . — Le chloroplatinate perd HCl dans l'eau bouillante et se transforme en tétrachloro-plato-p.-tolyltriazol. — Cette dernière combinaison se transforme, en la chauffant à 175-200°, en un dérivé dichloré. — o.-Tolyltriazol, F. 45°, Eb. 270°. — α -Naphtyltriazol,

99°, crist. dans H²O en aiguilles. — β -*Naphtyltriazol*, F. 110° st. dans l'alcool dilué. — Par oxydation au moyen du permanganate de l'o.-tolyltriazol, on obtient l'ac. o.-triazolbenzoïque F. 264°. L'ac. p.-triazol-benzoïque a été préparé de même, F. >270°.

G. F. JAUBERT.

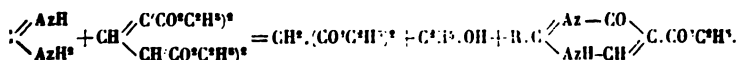
Réduction des pyrodiazols; ANDREOCCI et CASTORO (*Rend. dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 343; 1.11.96). — Les auteurs ont mis à la réduction le phényl-1-pyrodiazol-2-4 au moyen du lium et de l'alcool éthylique. Ils ont obtenu de l'ammoniaque, de méthylamine, de l'aniline, un peu d'acide cyanhydrique et une substance à point d'ébullition élevé et qui est probablement la *azoline* cherchée.

G. F. JAUBERT.

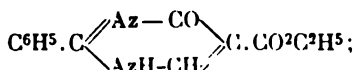
Sur la diphenyltétrazoline; Guido PELLIZARI (*Gazz. chim. i.*, t. 26, II, p. 433; 18.11.96). — Si l'on chauffe la formylhydrazide avec de la formamide, il y a formation de triazols; si l'on chauffe, par contre, la formylhydrazine seule, il se forme un dérivé de la tétrazoline, la n.-diphényltétrazoline. Cette substance a déjà été préparée par Ruhemann et dénommée diphényltétrazine, puis plus tard par Pinner et appelée n.-diphénylisodihydrotétrazine. — L'auteur propose la nouvelle dénomination de diphényltétrazoline. Il a préparé le chlorhydrate et le chloroplatinate. — Le rendement de la diphényltétrazoline est très mauvais.

G. F. JAUBERT.

Sur la formation des pyrimidones; S. RUHEMANN (*D. ch. G.*, 30, p. 821; 26.4.97). — Les *amidines* (iminoamines) réagissent avec l'éther dicarboxyglutaconique en donnant naissance à des dérivés de la pyrimidone :



Ainsi, en traitant une sol. alc. de dicarboxyglutaconate d'éthyle de chlorh. de benzamidine par la quant. calc. de Na, on obtient le *éthylpyrimidone-carbonate d'éthyle*



p. incol., f. à 214°, peu sol. dans l'alc. bouil.; KOH le saponifie. L'ac. *phénylpyrimidone-carbonique* crist. en prismes f. à 5° avec déc., peu sol. dans H²O bouil. et l'alcool, sol. dans AzH³

et les alcalis. Le sel de *Ca* est sol. dans H^2O ; ceux de *Pb* et *Co* sont insol. Le sel d'*Ag* est stable à la lumière; form. $C^{11}H^{10}Ag^{24}O^7$.

Le dér. argentique $C^8H^5 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow Az-CO \\ \searrow Az(Ag)-CH \end{smallmatrix} \nearrow C.CO^2C^2H^5$ s'obt. en diss.

l'éther dans un excès d' AzH^3 et pptant par $AgAzO^3$ à chaud. Paillettes blanches. En chauffant ce sel avec C^2H^5I à 100° , on obtient un dér. diéthylique, crist. en aig. sol. dans l'alc., f. à 174° ; ce dér. paraît être un mél. de deux isom.

P. FREUNDLER.

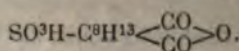
Action de l'iodure d'éthyle sur l' α -méthylindol; G. CIAMICIAN et G. PLANCHER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2475; 26.10.96). — Dans cette réaction, il se forme des indols éthylés, insolubles dans l'éther étendu. Eb. $165-185^\circ$. — La fraction passant à $165-168^\circ$ répond à la formule $C^{11}H^{13}Az$. — Le dérivé acétylé $C^{13}H^{16}Az.COCH^3$ est liquide. Eb. $194-210^\circ$.

G. F. JAUBERT.

Sur l'oxydation du menthomenthène; S. TOLOCZKO (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 39; 1897, fasc. 1). — Dans les produits de l'action de SO^4H^2 sur le menthomenthol se trouve un liquide bouillant à $168-169^\circ$ sous 760 mm., $d_4^{20} = 8,8066$; ce corps, qu'on pouvait supposer être le menthomenthène, ne s'oxyde que difficilement par la solution de permanganate à 10/0, même à 50° ; sa composition est $C^{10}H^{20}$; il paraît être un carbure polyméthylénique et résulterait, non d'une déshydratation, mais d'une réduction du menthomenthol $C^{10}H^{18}(OH) + H^2 = H^2O + C^{10}H^{20}$. Dans les mêmes produits se trouve aussi un liquide bouillant à $190-191^\circ$ sous 20 mm. dont la formule probable est $C^{20}H^{36}$. — Le menthomenthène véritable fut préparé par l'action de l'aniline sur le chlorure de menthyle. Eb. $167-168^\circ$ sous 760 mm.; p. rot. $\alpha_D = +24,5$; composition $C^{10}H^{18}$. Ce carbure s'oxyde par la solution de permanganate à 170 ; parmi les produits d'oxydation se rencontrent le menthèneglycol $C^{10}H^{18}(OH)^2$, un menthènecétol $C^{10}H^{18}O^2$, l'ac. acétique, l'ac. β -isobutyl- β -méthylvalérianique $C^{10}H^{18}O^3$ et l'ac. β -méthyladipique $C^7H^{12}O^4$.

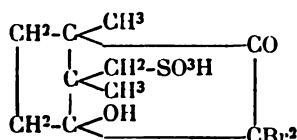
A. CORVIST.

Acide sulfocamphorique et autres dérivés de l'acide camphorsulfonique; A. LAPWORTH et St. KIPPING (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 1; 1.97). — La préparation de l'ac. sulfocamphorique en partant de l'ac. α -bromocamphorsulfonique est analogue à celle de l'ac. π -bromocamphorique en partant de l' $\alpha\pi$ -dibromocamphre. Cet ac. est bien cristallisé et donne un anhydride



Le pentabromure de phosphore donne un bromure sulfonique l'anhydride camphorique $\text{SO}^2\text{Br}-\text{C}^8\text{H}^{13}\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$, qui fond en se composant en donnant de l'anhydride π -bromocamphorique qui peut être transformé en l'ac. correspondant par dissolution à chaud dans AzO^3H concentré. — On a pu de même obtenir le chlorure sulfonique de l'anhydride camphorique, l'anhydride, puis l'ac. chlorocamphorique.

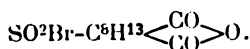
Le permanganate transforme l'acide α -bromocamphorsulfonique l'acide sulfocamphorique; AzO^3H agissant à chaud pendant 60 h. sur une solution d' α -bromocamphorsulfonate d'ammonium donne l'ac. hydroxydibromocamphorsulfonique dont la formule de constitution est :



Il donne, avec le pentabromure de phosphore, un bromure sulfonique $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{Br}^2(\text{OH})\text{O}-\text{SO}^2\text{Br}$. — L'ac. α -bromocamphorsulfonique, oxydé partiellement par une solution nitrique, donne une lactone $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{Br}^2\text{SO}^4$ dérivée de l'ac. hydroxydibromo.

Acide sulfocamphorique $\text{SO}^3\text{H}-\text{C}^8\text{H}^{13}\begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$. — Très sol. dans eau chaude; en cristallise en tables contenant de l'eau de cristallisation; sol. d. alcool, ac. acétique, acétone, acétate d'éthyle d'où crist. en beaux crist. pyramidaux, s'effleurissant à l'air; peu sol. d. éther; insol. d. benzène, xylène et chloroforme. L'ac. hydraté f. à 115° ; l'ac. anhydre f. à 188° en donnant un anhydride qui f. à 220° . — Ac. fort agissant sur le zinc avec dégagement d'H; forme des sels neutres et acides de potassium et d'ammonium; ses sels de baryum, calcium, strontium, fer, cuivre et argent sont sol. d. eau.

Bromure sulfonique de l'anhydride camphorique



Sol. d. éther, acétone, alcool, acétate d'éthyle chaud, d'où il crist. en petites pyramides; insol. d. le chloroforme et le benzène; peu sol. d. le tétrachlorure et le bisulfure de carbone et le xylène; f. à $169-171^\circ$ en se décomposant.

Chlorure sulfonique de l'anhydride camphorique

— Sol. d. acétone, éther et acétate d'éthyle chaud; d. le benzène, chloroforme et bisulfure de carbone; cristallise en octaèdres et prismes; f. à 184-185° en se décomposant.

Acide π -chlorocamphorique. — $\text{C}^6\text{H}_{10}\text{Cl}(\text{COOH})_2$ f. à 200-202° sol. d. AsO_3H bouillant d. ac. acétique, acétone, alcool méthylique, acétate d'éthyle et d. l'eau bouillante. Son anhydride fond à environ de 185°; sol. d. chloroforme, acétone, benzène et acétate d'éthyle chaud.

Acide hydroxydibromocamphorsulfonique $\text{C}^{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{SO}_4$. Crist. en longues aig. colorées, f. à 128-133°; sol. d. eau, ac. acétique, acétone; peu d. acétate d'éthyle et éther; insol. d. les autres solvants organiques. Son anhydride f. à 158-158°.

Dibromocamphorsulfolactone $\text{C}^{10}\text{H}_{16}\text{BrSO}_4$. — Peu sol. d. l'eau chaude, d. alcool; sol. d. ac. acétique; f. à 188-189° sans décomposition.

Bromure hydroxydibromocamphorsulfonique $\text{C}^{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{SO}_4$. Crist. orthorhombiques, peu sol. d. chloroforme, tétrachlorure de carbone, acétate d'éthyle, benzène, xylène; sol. d. éther, ac. acétique, acétone; f. à 190-191° en se décomposant. Le mémoire renferme aussi l'étude cristallographique des différents corps étudiés.

A. HÉBERT.

Sur le dosage de la formaldéhyde; G. ROMIJN (*Zeit. anal. Ch.*, 1897, p. 18-24). — Aux méthodes de dosage proposées par Legier, Brochet et Cambier, l'auteur en ajoute deux autres. D'une part, il traite la liqueur par une solution d'iode, ajoute sol. NaOH et sur-sature au bout de quelques minutes par ClH ; on titre I restant. D'autre part, il traite la liqueur par CyK , la verse dans une solution acidulée de AzO_3Ag , filtre et détermine Ag restant. Cette dernière méthode paraît donner de meilleurs résultats dans le cas où la formaldéhyde renferme des impuretés.

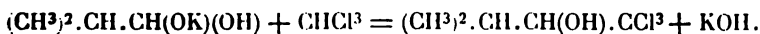
WYROUBOFF.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le méthylate de magnésium ; Emerich SZARVASY (*D. zsh. G.*, t. 30, p. 806 ; 26.4.97). — L'auteur a obtenu le méthylate de magnésium correspondant très probablement à la formule de constitution $Mg \begin{smallmatrix} OCH^3 \\ < \\ OCH^3 \end{smallmatrix}$ en chauffant pendant 3 heures, à 200°, un mélange de magnésium et d'alcool méthylique dans un tube de Pfungst dans lequel on avait fait le vide. La réaction se passe en vertu de l'équation $Hg + 2CH^3OH = Mg(OCH^3)^2 + H^2$ et la quantité d'hydrogène dégagé est toujours dans le rapport de Mg à H². Le méthylate de magnésium est peu stable ; il est décomposé par l'humidité en oxyde hydraté de magnésium et alcool méthylique ; avec les acides on obtient le sel correspondant de magnésium et de l'alcool méthylique. On peut aussi préparer le méthylate de magnésium à la température ordinaire, il suffit de couvrir du magnésium complètement décapé avec de l'alcool méthylique ; au bout de peu de temps commence un dégagement d'hydrogène et le métal disparaît complètement après quelques heures. Lorsque la solution est suffisamment concentrée, il se dépose des crist. sol. dans l'alc. méthylique, l'alc. éthylique et le benzène. Il est probable que les autres terres alcalines (Ca, Sr, Ba) donnent des alcoolates semblables. En faisant réagir le brome sur le méthylate de magnésium l'auteur a obtenu du bromoforme et du bromure de magnésium ; il s'est en outre dégagé de l'acide bromhydrique et de l'acide hypobromeux.

F. REVERDIN.

Synthèse du trichlorméthylisopropylcarbinol et sa métamorphose sous l'influence de la potasse ; J. JOCICZ (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 104 ; 1897, fasc. 2). — L'alcool s'obtient par l'action du chloroforme sur la combinaison de l'aldéhyde isobutyrique avec KOH :



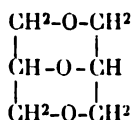
Il bout à 90-91° sous 25 mm. Chauffé à 180° avec H²O en excès, il donne l'ac. α-oxyisovalérique (CH³)²CH.CH(OH).COOH. Oxydé par le mélange chromique, il fournit la cétone (CH³)²CH.CO.CCl³, bouillant à 61°,5 sous la pression ordinaire, fusible à +6°. La structure

de cette cétone est démontrée par l'action d'une sol. aq. de KOH, donne du chloroforme et de l'isobutyrate de K. — Sous l'influence d'une sol. aq. de KOH à 10 0/0, l'alcool se transforme, par réaction complexe, en ac. α -chlorisovalérique ($\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CHClCO}_2\text{H}$ fusible à 35° , dont la structure est démontrée par ce fait que, chauffé avec H_2O , cet acide donne l'ac. α -oxyisovalérique. — Outre cette action, la sol. aq. de KOH en exerce une autre : elle décompose le trichlorméthylisopropylcarbinol en ses composants, chloroforme et aldéhyde isobutyrique.

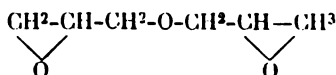
A. CORVIST.

Sur les éthers cycliques des alcools polyatomiques;
BOEHR (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 78; 2.97). — Berthel et de Luca ont obtenu, en 1854 [*C. R.*, t. 39, p. 748 et *Ann.* (?), t. p. 270], à l'aide de la monoiodhydrine, de la glycérine et de la solution aqueuse, un corps liquide soluble dans l'éther, de composition $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ce même produit semble avoir été obtenu aussi par Tollens (*Zeit. f. Ch.*, 1871, p. 529) dans la préparation de l'acide allylique au moyen de la glycérine et de l'acide oxalique. De Gegerfeldt (*D. ch. G.*, t. 4, p. 919) et Silva (*C. R.*, t. 93, p. 418) l'ont obtenu aussi dans la même réaction. Linnemann (*Ann. Ch. sup.*, t. 8, p. 254) et Zotta (*Ann. Ch.*, t. 174, p. 87), en distillant de la glycérine avec le chlorure de calcium, Tollens et Lee (*Bull.*, t. p. 12), en se servant de chlorure d'ammonium, l'ont également obtenu.

Linnemann et Silva ont admis la constitution :



tandis que De Gegerfeldt en fait un éther du glycide :



et Tollens un éther de l'acétol :

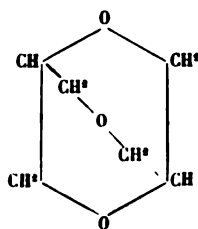
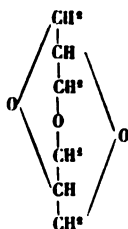


L'auteur a obtenu un produit analogue dans la préparation

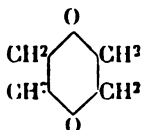
bases pyridiques au moyen de la glycérine et du phosphate d'ammoniaque. Il se trouve dans les fractions de point d'ébullition le plus élevé. La fraction, bouillant au-dessus de 190° , se prend en une masse de cristaux, assez facilement solubles dans l'eau. Le nouveau corps est très soluble dans l'alcool, le chloroforme et le benzène, son meilleur dissolvant est l'éther où il est moins sol. et qui l'abandonne en de beaux crist. prismatiques ou tabulaires, F. à $124-125^{\circ}$, et bouillant sans déc. à 209° (corr.), possédant une faible odeur aromatique. Son poids moléculaire a été établi par sa D. de vapeur et par la cryoscopie. Cette substance est dimorphe, les crist. tabulaires appartiennent au système clinorhombique :

$$a : b : c = 0,772 : 1 : ? \quad \beta = 58^{\circ}, 39',$$

les crist. prismatiques sont, au contraire, tricliniques. La substance ne contient certainement aucun oxhydre et est saturée ; elle est extrêmement stable : l'eau, à 200° ; l'acide chlorhydrique étendu, à 150° ; l'oxychlorure et le pentachlorure de phosphore, au B.-M., sont sans action sur elle. Le brome fournit un produit d'addition qui ressemble à l'acide chromique et se dissocie spontanément en abandonnant les cristaux primitifs. Le chlorure mercurique fournit une combinaison moléculaire $C^6H^{10}O^3.HgCl^2$, qui se précipite totalement par simple mélange des deux solutions aqueuses. Elle fond à 223° . L'auteur penche pour les formules de Linnemann et pour l'une de celles-ci, de préférence la seconde :

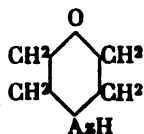
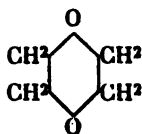


Dérivés des éthers cycliques du glycol. — Le dioxyde de diéthylène :

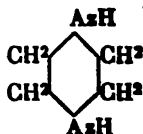


ne semble pas avoir été obtenu, quoique l'on connaisse beaucoup

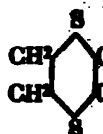
de corps ayant avec lui les plus étroits rapports, tels que la *razine*, la morpholine (oxazine), le disulfure de diéthylène :



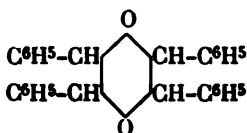
Morpholine.



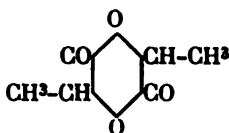
Pipérazine.

Disulfure
d'éthylène

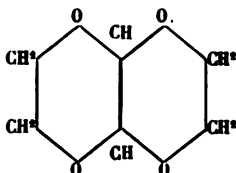
E. Fischer (*D. ch. G.*, t. 28, p. 1161) a décrit un anhydride l'hydrobenzoïne qu'il pense être son dérivé tétraphénylé



La lactide peut aussi être considérée comme son dérivé



Enfin, on a obtenu dans l'action du glycol sur le glyoxal sous l'influence de l'acide chlorhydrique un composé cristallisé C^8H^{10} fondant à 134-135°, aisément sublimable, et qui aurait avec dioxyde de diéthylène le même rapport que le naphtalène avec benzène

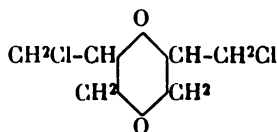
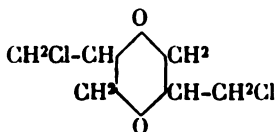


L'auteur a obtenu un dérivé du dioxyde de diéthylène dans produits du traitement de la glycérine par un mélange de phosphore et chlorhydrate d'ammoniaque. Ce produit, qu'on extrait avec l'éther de la glycérine qui vient d'être décrit, a pour formule $C^8H^{10}O_2Cl^2$; il contient donc Cl^2 à la place d'un des atomes d'oxygène de cet oxyde. Ce produit peut également être obtenu par distillation de la glycérine dans un courant d'acide chlorhydrique et doit être identique à celui qui a été obtenu de cette manière

Fauconnier et Sanson (*Bull.*, t. 48, p. 236), et qui possède la composition de l'épichlorhydrine. Les fractions supérieures de la préparation de la pyrazine, dissoutes dans l'acide chlorhydrique, abandonnent le produit chloré à l'état crist., car il est peu sol. dans l'eau froide, ainsi que dans l'alcool froid, tandis que le même dissolvant chaud le dissout abondamment. L'éther, le chloroforme, le benzène et l'acide acétique crist. le dissolvent plus ou moins. Il se distingue comme l'éther de la glycérine par sa grande tendance à crist. sous forme de beaux crist. prismatiques. Il est volatil avec la vapeur d'eau, se sublime au B.-M., en dégageant une odeur particulière qui rappelle celle des terpènes; à la température ordinaire, son odeur est à peine appréciable. F. à 112-113°, Eb. à 232-233° (corr.) sans déc. Ce corps crist. dans le système clinorhombique

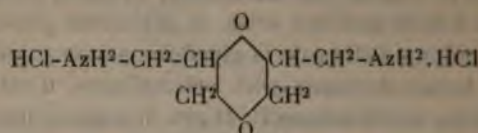
$$a : b : c = 0,90666 : 1 : 0,54644 \quad \beta = 61^{\circ}, 42'.$$

La cryoscopie confirme son poids moléculaire qui est celui d'une diépichlorhydrine. Sa constitution doit être représentée par l'une des deux formules



la seconde semblant plus vraisemblable. En chauffant sa solution alcoolique à 150° avec KI, on obtient le dérivé iodé correspondant qui possède des propr. tout à fait analogues. Il crist. dans l'alcool en aig. de plusieurs cm. de longueur, dans le chloroforme en lamelles incolores et brillantes qui semblent formées de tables hexagonales. Ce composé F. à 160° en un liquide incolore, mais il ne distille pas sans se décomposer; au contraire, il se sublime aisément. En chauffant le corps chloré et le corps iodé avec de l'ammoniaque alcoolique, il y a remplacement des atomes halogénés par des groupements AzH^2 , mais la réaction se fait beaucoup mieux en opérant à 115-120° avec l'ammoniaque aqueuse. La nouvelle base est enlevée à sa sol. aq., additionnée d'un alcali, à l'aide du chloroforme. Eb. à 255-256°, se décompose légèrement et fournit un liquide incolore qui se prend en une masse de beaux crist. blancs. Ceux-ci se dissolvent facilement dans l'eau avec formation d'un hydrate et communiquent à l'eau une réaction fortement alcaline. L'eau, en s'évaporant, laisse déposer cet hydrate en beaux

crist. tabulaires. Sa solution aqueuse est presque sans saveur; et le produit à l'état solide n'a pas d'odeur; mais, si on le chauffe, il se sublime en dégageant une odeur agréable, semblable à celle du dérivé chloré. La base anhydre, très soluble dans l'alcool, le benzène et le chloroforme, est peu soluble dans l'éther. Son *chlorhydrate*



est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool absolu; il forme des aig. incolores, sublimables sans décomposition. Le *chloroplatinate* $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2 \cdot \frac{\text{AzH}^2}{\text{AzH}^2} \cdot 2\text{HCl.PtCl}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ est très soluble dans l'eau et crist. bien, dans le système clinorhombique. Les solutions concentrées déposent aussi des crist. tabulaires ne contenant qu'une seule molécule d'eau. Le *chloromercurete* $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^2(\text{AzH}^2)^2 \cdot 2\text{HCl.4HgCl}^2$, très soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau bouill., se décompose à 287-288°. Le *picrate* est peu soluble dans l'eau froide et F. à 260-261°. Le *dérivé dibenzoylé* est en lamelles incolores, F. à 229°. L'acide nitreux transforme cette base en un dérivé hydroxylé, qui est sans doute le diglycide $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^4$.

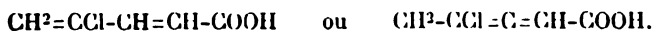
L. BOUVEAULT.

Sur la condensation de l'acétone au moyen du chlorure de zinc bouillant et en excès ; P. N. RAIKOW (*D. ch. G.*, t. 30, 905 ; 26.4.97). — Lorsqu'on chauffe l'acétone fraîchement purifiée avec du chlorure de zinc en excès, pendant longtemps au bain de sable, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on obtient une huile qui devient de plus en plus épaisse et colorée. Une partie de cette huile distille de 120 à 150°, puis le thermomètre monte sans arrêt à 390°. Le résidu de la distillation se concrète en une masse résineuse et cassante. L'auteur a analysé deux échantillons de l'huile en question, l'un distillant à 161-162° et l'autre à 251-252°, et les résultats obtenus ont montré qu'il s'agissait de produits de condensation dépourvus d'oxygène; d'autre part, ils correspondent mieux avec les résultats que donnerait l'analyse des terpènes. Dans une condensation nette de l'acétone avec élimination d'eau, il devrait se former des hydrocarbures polymères de la formule générale $(\text{C}^3\text{H}^4)_n$; la formation d'hydrocarbures de la série des terpènes

est possible que si la condensation est accompagnée d'une scission de la chaîne de l'acétone ou de ses produits de condensation ; l'auteur se propose d'étudier de plus près le mécanisme de cette condensation de l'acétone.

F. REVERDIN.

Action de la potasse sur la chloralacétone ; P. OUCHAKOF
Journ. Soc. phys. chim. R., t. 29, p. 113 ; 1897, fasc. 2). — La sol. aq. de KOH à 10 0/0 était versée très lentement sur la chloralacétone, et le mélange était maintenu à 8° pendant une douzaine d'heures ; on enlevait ensuite par l'éther la portion de matière non altérée, puis on acidulait par SO^4H^2 étendu et on épuisait de nouveau à l'éther ; l'évaporation de l'éther laisse une masse orangée mêlée de matières résineuses ; on enlève ces dernières par ébullition avec de l'eau et du noir animal. La sol. refroidie dépose un acide sous forme d'écailles incolores, F. 171-172°, de composition $\text{C}_2\text{H}^2\text{ClO}^2$. Cet acide est très sol. dans l'eau bouillante et l'éther, assez sol. dans $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$ et CHCl^3 , peu sol. dans CS^2 , C^2H^6 , la ligroïne et H^2O à la température ordinaire ; chauffé avec précaution, il distille, mais se résinifie légèrement. Les sels de Ca et de Ba sont sol. ; le sel de Ag est peu soluble dans H^2O à froid ou à chaud ; il noircit rapidement à la lumière. — En faisant réagir la sol. de KOH à 10 0/0 à la température ordinaire, l'auteur a encore obtenu le même acide et pas du tout d'ac. β -acétylacrylique qu'avaient obtenu Kœnigs et Wislicenus, qui employaient une sol. à 4 0/0. La différence des résultats tient à la différence de concentration des solutions. Selon l'auteur, l'acide aurait la structure

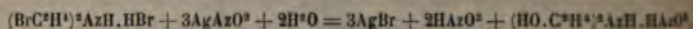


A. CORVISY.

La densité et le pouvoir réducteur des solutions de dextrose, lévulose et de sucre interverti ; H. T. BROWN, G. H. MORRIS et J. H. MILLAR (*Chem. Soc.*, t. 74, p. 275 ; 3.97). — Dans la 1^{re} partie de ce travail, les auteurs indiquent dans des tables relatives à chaque substance, le poids de chaque sucre employé, le poids total de la solution obtenue, son poids spécifique à 15°, 5, le poids de sucre contenu dans 100^{cc}, enfin le coefficient permettant de déterminer le poids de matière contenu dans 100^{cc} de solution d'après sa densité. Dans la 2^e partie, on trouve l'établissement des proportions de cuivre correspondant à 1 gr. de chaque sucre pour différentes quantités de ces sucres variant de 50 à 205 ingr.

A. HÉBERT.

Sur la dibromdiéthylamine; S. GABRIEL et G. ESCHENBACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 809; 26. 4. 97). — On obtient le *bromhydrate de dibromdiéthylamine* $\text{AzH} \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^4\text{Br} \\ \text{C}^2\text{H}^4\text{Br} \end{smallmatrix} \text{HBr}$ en chauffant pendant 6 heures, à 150° , le bromhydrate de l'éther imidodiéthylène-phénylique $\text{AzH}(\text{C}^2\text{H}^4\text{OC}^6\text{H}^5)^2$ avec de l'acide bromhydrique fumant, saturé à 0° . Ce bromhydrate crist. en écailles inc., F. $199-209^\circ$; le *picrate* correspondant, F. 128° , est en crist. rhombiques; l'*iodure double de bismuth* $3\text{C}^4\text{H}^9\text{Br}^3\text{AzH.I.2BrI}^3$ est en aig. F. $164-165^\circ$; le *chloroplatinate* en aig. rouge orange, F. 222° . La base elle-même a été obtenue sous la forme d'une huile se concrétant au bout de quelques temps en un précipité blanc, amorphe. On peut complètement éliminer l'halogène de cette base en la chauffant pendant 6 à 7 heures au B. M. avec une solution étendue de nitrate d'argent. Le *nitrate de diéthoxylamine* ainsi obtenu correspond à la formule $\text{AzH} \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^4.\text{OH} \\ \text{C}^2\text{H}^4.\text{OH} \end{smallmatrix} \text{HAzO}^3$ et se forme = vertu de l'équation :



Son *chloraure* est en aig. fines, jaune d'or, F. $119-120^\circ$. Son *chloroplatinate* en aig. rouge orange, F. $160-161^\circ$. F. REVERDES.

Recherches dans la série du stilbène; J. J. SUDBOROUGH (*Chem. Soc.*, t. 74, p. 218; 2. 97). — En traitant la désoxybenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CO-C}^6\text{H}^5$ par le pentachlorure de phosphore et en distillant, l'auteur a obtenu un chlorostilbène solide, F. 54° , qu'il désigne par la lettre β , différant du composé huileux obtenu d'une façon analogue par Zinin et qu'on appellera α .

β -chlorostilbène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH=CCl-C}^6\text{H}^5$. — Le β -chlorostilbène bout à $320-324^\circ$ en subissant une légère décomposition; il est sol. d. l'éther, le chloroforme, le benzène, l'ac. acétique glacial et l'alcool chaud; il est insol. d. l'eau.

Ce corps, avec la potasse alcoolique, donne du tolane; avec l'amalgame de sodium, il fournit du stilbène.

Le dichlorure de chlorostilbène $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CHCl-CCl}^2\text{-C}^6\text{H}^5$ s'obtient en saturant par le chlore sec à 0° une solution de chlorostilbène dans le tétrachlorure de carbone. Le résidu, crist. d. l'ac. acétique, se dépose en prismes colorés, F. $102-103^\circ$, presque insol. d. l'alcool et l'éther, sol. d. le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et l'ac. acétique chaud.

Avec la potasse alcoolique à chaud, le dichlorure donne deux composés qu'on sépare par cristallisations fractionnées dans l'al-

sol. La portion la moins soluble est en tables colorées, F. 141°, c'est du dichlorure de cis-tolane; la portion la plus soluble est en **ig.** prismatiques, F. 63°; c'est du dichlorure de trans-tolane.

Le dibromure de chlorostilbène s'obtient par la réaction du brome sur le β -chlorostilbène en solution chloroformique; le corps obtenu est sol. d. le chloroforme, le benzène, l'éther bouillant, insol. d. l'alcool; se dépose en prismes colorés; F. 127° en se décomposant. Avec la potasse alcoolique, cette substance donne 3 composés qu'on sépare par cristallisations fractionnées d. l'alcool; le moins soluble, en prismes colorés, F. 173-174°, est un chlorobromostilbène $C^{14}H^{10}BrCl$; l'intermédiaire impossible à obtenir à l'état pur, fond à 71-78°; le dernier, cristallisant en aig. ou en prismes colorés, F. 62°, est un dibromostilbène $C^{14}H^{10}Br_2$.

Dérivés nitrés. — Obtenus en saturant, par les vapeurs nitreuses, une solution acétique de β -chlorostilbène maintenue au sein d'un mélange réfrigérant; il crist. de l'acide acétique chaud des prismes colorés, F. 124-125°, correspondant au chlorodinitrodi-benzyle $C^6H^5-CH(AzO^2)-CCl(AzO^2)-C^6H^5$. Les eaux-mères abandonnent des aig. prismatiques jaunes, F. 104-105°, insol. d. l'eau, sol. d. les solvants organiques, qui correspondent à la formule $C^6H^5-C(AzO^2)=C(AzO^2)-C^6H^5$.

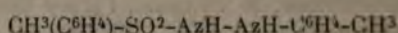
Méthylchlorostilbène $C^6H^5-CCl=C(CH^3)-C^6H^5$. — Obtenu comme le chlorostilbène, mais en employant la méthyl-désoxybenzoïne; par des distillations répétées, le composé liquide obtenu était converti en grande partie en un dérivé crist., en tables colorées, brillantes, F. 124°, sol. d. l'éther, le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, dans l'alc. et d. l'ac. acétique chauds. Eb. 311° sous pression réduite avec une légère décomposition. Le dérivé liquide non transformé répondait à la même formule que le composé solide, celle d'un méthylchlorostilbène. Le dibromure et le dichlorure sont obtenus par un procédé analogue à celui des dérivés correspondants du chlorostilbène. Le premier est en prismes rhombiques, F. 122-125°, insol. d. alcool, sol. d. éther et ac. acétique chaud; le second est en prismes colorés, F. 130° en se décomposant, sol. d. benzène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, ac. acétique chaud, insol. d. alcool et éther froid.

Éthylchlorostilbène. — Même mode d'obtention que ci-dessus. Grands cristaux prismatiques colorés, F. 60°, éb. 328°. Très sol. d. les solvants organiques, insol. d. eau.

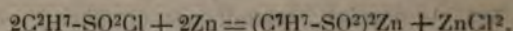
L'auteur étudie aussi les dichlorure et dibromure de ce composé et discute les isoméries des divers corps qu'il a obtenus dans son travail.

A. HÉBERT.

Sur l'acide toluène-o.-sulfinique; J. TROEGER et W. VOIGT-LANDER-TETZNER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 513; 1.97). — L'acide toluène-o.-sulfinique a été obtenu pour la première fois par H. Limpricht (*D. ch. G.*, t. 20, p. 1241; *Bull.*, t. 48, p. 400 et 556) dans la décomposition de la *o*.-crésyl-toluènesulfazide

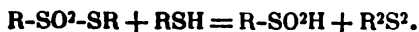
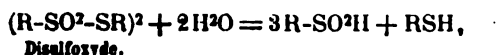


par l'eau de baryte. L'auteur a employé l'autre méthode générale pour obtenir cet acide; il est donc parti du chlorure *o*.-crésulfonique. Ce composé est traité par le zinc en poudre et l'eau chaude.



On introduit le chlorure goutte à goutte. On chauffe pour terminer la réaction au B.-M., puis on ajoute dans le mélange du carbonate de sodium jusqu'à réaction fortement alcaline, pour transformer le sel de zinc en sel de sodium. On filtre et on exprime le précipité à la presse. Les eaux-mères ne contiennent plus que le sel cherché, du chlorure et du carbonate de sodium; on le concentre fortement, puis on met l'acide en liberté à l'aide de Cl_2 concentré. Cet acide se dépose alors sous forme d'une huile jaune qu'on sépare par décantation et qui crist. dans un mélange réfrigérant. On enlève celui qui reste en solution par agitation avec de l'éther. On a le sel de soude tout à fait pur en traitant l'acide à nouveau par le carbonate de sodium: il faut éviter tout échauffement pendant ce traitement, sans quoi l'acide sulfonique le décompose, ce qu'on ne peut jamais empêcher complètement; il se fait alors un produit huileux, insoluble dans le carbonate de sodium, que l'on enlève par agitation à l'éther. Cette solution étherée abandonne, par évaporation, des cristaux aiguillés blancs qui constituent l'*o*.-toluène-sulfoxyde, fusible à 95-96°. En concentrant la solution du sulfoxyde, on l'obtient crist. en belles lamelles tabulaires déliquescentes. Il est très sol. dans l'eau, l'alcool à 95 0/0, insol. dans l'alcool absolu et dans l'éther. Le sel de baryum $(\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}_2)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ perd son eau dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Le sel de strontium $(\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}_2)_2\text{Sr} + 3\text{H}_2\text{O}$ est très sol. dans l'eau, insol. dans l'alcool. Le sel de calcium a des propriétés analogues. L'acide *o*.-toluène-sulfinique forme de longues et fines aig., fondant à 80°; on ne peut les faire recrist. En effet, il suffit de le chauffer à l'ébullition avec de l'eau pour le décomposer totalement en *o*.-toluènedisulfoxyde $(\text{C}^7\text{H}^7)_2\text{S}_2\text{O}_2$, fondant à 95-96°. Ce sulfoxyde, chauffé avec les lessives alcalines,

comporte comme l'ont montré R. Otto et A. Rossing (*D. ch. G.*, 19, p. 1235; *Bull.*, t. 48, p. 145) pour ses homologues, il donne un mélange de sulfinate et de disulfure

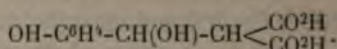


On obtient ainsi le disulfure d'o.-crésyle qui crist. dans l'alcool en lamelles d'un jaune clair, fondant à 38°. Si l'on soumet l'o.-crésylsulfinate de sodium à l'hydrogène naissant dégagé par le zinc HCl, il se réduit à l'état de disulfure et de sulfhydrate; mais si on n'empêche pas l'échauffement, l'acide sulfonique est dédoublé en acide sulfonique et disulfoxyde. Si l'on dissout l'acide sulfonique dans l'alcool méthylique et qu'on sature cette solution d'hydrogène sulfuré sec, il se fait une huile brune qui constitue un tétrasulfure $(H^7)S^4$. Le chlore transforme le sulfinate de sodium en solution huileuse, en chlorure crésylsulfonique; le brome fournit de même un bromure qui forme un précipité crist. F. à 90°. Les iodures alcooliques donnent naissance aux diverses sulfones qui sont toutes solides et que l'auteur n'a pas distillées; il n'a pas non plus indiqué leurs densités. Il a obtenu la méthyl-o.-crésylsulfone et les dérivés amylé, propylé, isopropylé, butylé, isobutylé, normal amylé, hexylé, cétylé et benzylé. Avec le bromure d'éthylène, on a obtenu l'éthylène-o.-dicrésylsulfone qui forme de fines aiguilles F. à -95°. La propylène-di-o.-crésylsulfone est liquide, ainsi que le diméthylène-di-o.-crésylsulfone. Le tribromure d'allyle donne aussi une trisulfone huileuse. L'allylsulfone et l'o.-crésylsulfonate sont huileuses.

L. BOUVEAULT.

Action du cyanacétate d'éthyle et du cyanure de benzyle sur les aldéhydes, les acétones et l'aldéhydate d'ammoniaque; RIEDEL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 533; 1.97). — On connaît la condensation aisée de l'aldéhyde benzylrique avec le cyanacétate d'éthyle sous l'influence de l'éthylate de sodium. L'auteur a répété cette réaction avec diverses aldéhydes aromatiques, les aldéhydes grasses ne réagissant pas. L'aldéhyde p.-oxybenzylrique se condense très aisément avec le cyanacétate d'éthyle; il suffit de chauffer une solution alcoolique contenant molécules égales des deux composants avec une petite quantité d'éthylate de sodium. Le produit obtenu et purifié par crist. dans l'acide acétique crist. à 162-163°. Il est assez sol. dans l'éther et le chloroforme, peu

sol. dans le benzène, presque insol. dans la ligroïne. Son *dérivé acétylé* est en lamelles d'un blanc argenté, F. à 87°,5. Le *p.-nitro-cyanocinnamate d'éthyle* fixe aisément 1 molécule de brome et donne un *bromure* crist. en aig., F. à 183°. Si l'on saponifie l'éther par l'éthylate de sodium en solution alcoolique, on obtient un *sel de sodium* très peu sol., d'où l'acide est mis en liberté. Cet acide, après crist. dans l'acide acétique crist. F. à 232°. Le groupement CAz a également été saponifié et il s'est fixé 1 molécule d'eau sur la double liaison; on a donc l'acide *p.-dioxybenzylmalonique*



L'aldéhyde *o.-nitrobenzylique* se condense avec la même facilité; l'*o.-nitrocyanocinnamate* forme de belles lamelles jaunes, F. à 10°. Il donne naissance à l'acide *o.-nitrocyanocinnamique* si l'on a soin de n'employer à sa saponification que la quantité de soude rigoureusement nécessaire. L'acide libre, après crist. dans l'acide acétique crist., F. à 223°. L'aldéhyde *m.-nitrobenzylique* fournit un produit de condensation analogue, qui F. à 127-128°; il est en aiguilles d'un blanc pur, sol. dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, peu sol. dans la ligroïne. L'acide *m.-nitro-α-cyanocinnamique* F. à 172°. *Méthylal et cyanure de benzyle*. — L'auteur, en traitant par l'acide chlorhydrique sur le mélange des deux produits, a donné naissance à un produit de condensation F. à 208°, qui a pour constitution $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{AzH}-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{AzH}-\text{CO}-\text{CH}^2-\text{C}^6\text{H}_5 \end{matrix}$

Cette constitution a été établie par Hepp, qui l'a obtenue d'autre manière (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 10, p. 1650, *Bull.*, t. 30, p. 184).

L'auteur n'a pu obtenir de condensation avec l'éther cyanacétique ni de l'aldéhyde ordinaire, ni de l'aldéhyde phénylacétique, ni du citral. Le cyanure de benzyle contenant un groupement CH^2 de même nature chimique que celui qui se rencontre dans l'éther cyanacétique, l'auteur a cherché à obtenir avec lui quelques condensations. Avec la désoxybenzoïne, il a obtenu un produit F. à 212°, insol. dans l'eau, le benzène et l'éther, plus sol. dans le chloroforme et la ligroïne chaude; sa composition se rapproche de celle indiquée par la formule $\text{CAz} \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}_5 \end{matrix} > \text{C}=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}^2-\text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{matrix}$

L'éther cyanacétique donne sans difficulté la combinaison correspondante qui F. à 163°. L'auteur a fait la tentative de condenser le cyanure de benzyle et le diacétonitrile $\text{CH}_3-\text{C}(\text{AzH})-\text{CH}_2-\text{CAz}$

avec l'aldéhyde ammoniacque; mais il a obtenu des composés azal définis qu'il n'a pu purifier.

L. BOUVEAULT.

Sur les acides p.-nitro et p.-amidophénoxyacétique et quelques-uns de leurs dérivés; C. KYM (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 113; 2.97). — L'auteur obtient le p.-nitrophénoxyacétate d'éthyle avec un rendement presque théorique, en chauffant le p.-nitrophénate de sodium, séché à 160-170°, avec du chloracétate d'éthyle à une température s'élevant progressivement de 150 à 180°. Le produit, traité par l'eau, abandonne le nouvel éther à l'état crist.; on le recrist. dans l'alcool qui le dépose en lamelles brillantes, d'un jaune clair, F. à 75-76°. La soude aqueuse concentrée et chaude le saponifie aisément et fournit l'acide bien connu, F. à 183-184°. L'anilide de cet acide est obtenue directement et forme, après recrist. dans l'acétone, des aig. jaunes fondant à 170-171°. Dissoute dans l'acétone, cette anilide est très aisément réduite dans celle de l'acide p.-amidophénoxyacétique qu'on purifie en la faisant crist. à l'état de chlorhydrate et qui fond à 103-104°. Son dérivé acétylé $C^6H^4 \begin{matrix} \text{AzH-CO-CH}^3 \\ \text{O-CH}^3\text{-CO-AzHC}^7\text{H}^7 \end{matrix}$ F. à 204-205°.

Acide p.-amidophénoxyacétique. — Fritsche n'a pu autrefois obtenir cet acide (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 20, p. 294); l'auteur l'a eu en rendement quantitatif en dissolvant dans l'alcool l'acide nitré et le réduisant par l'étain et l'acide chlorhydrique. Cet acide crist. dans l'eau bouill. où il est très soluble, en petits crist. ne fondant pas encore à 312°. Son sel ammoniacal est en fines aig. F. à 201-202°. Son chlorhydrate, très soluble dans l'eau et l'alcool, est obtenu crist. par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'éther. Le dérivé benzoylé de l'acide p.-amidophénoxyacétique F. à 194-195°; son dérivé acétylé à 175-176°. L'orthonitrophénol se prête aux mêmes transformations que son isomère para. L'o.-nitrophénoxyacétate d'éthyle est obtenu aussi en rendement théorique et forme de longues aig. jaunes, F. à 47°. La soude le saponifie sans difficulté et l'acide, mis en liberté par l'acide sulfurique, se dépose par refroidissement en belles aig. jaunes qui F. à 156-157°.

L. BOUVEAULT.

Acides benzoïques diorthosubstitués (3^e partie). — **Hydrolyse des benzamides substituées; J. J. SUDBOROUGH, P. G. JACKSON et L. L. LLOYD** (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 229; 2.97). — Les auteurs ont préparé diverses benzamides substituées dont ils donnent les

constantes et les propriétés et ils ont cherché les quantités d'amides converties en acides par l'action d'acide sulfurique de diverses concentrations à des températures données; ils déduisent de leurs observations : 1° que les dérivés renfermant des groupes en position ortho résistent mieux que les autres à l'hydrolyse; 2° que l'introduction d'un 3° groupe substitué augmente la stabilité dans ces composés ortho; 3° que les dérivés trichlorés 2:4:6 sont moins stables que leurs correspondants bromés, montrant que la facilité d'hydrolyse dépend du poids atomique ou moléculaire des atomes ou groupes qui occupent les positions ortho.

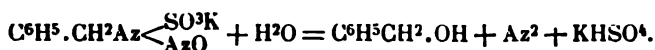
A. HÉBERT.

Sur la différenciation des nitramines et nitrosamines aromatiques; Joh. PINNOW (*D. ch. G.*, t. 30, p. 833; 26.4.97). — Dans une précédente communication, l'auteur a émis l'idée que la dinitrotolylméthylnitramine de Gattermann donne la réaction de Liebermann pour les dérivés nitrosés, c'est qu'elle renferme de la nitrosamine. Cette opinion n'ayant pas été justifiée par l'expérience, l'auteur s'est efforcé de rechercher une réaction qui permette de distinguer les nitramines aromatiques des nitrosamines; il a pu dans quelques cas les différencier et même les séparer; mais, jusqu'ici, il n'est pas arrivé à trouver une méthode absolument sûre. Il a étudié, à cette occasion, les dérivés suivants : p.-tolylméthylnitramine, m.-nitro-p.-tolylméthylnitramine, o.-nitro-p.-tolylnitramine, o.-nitro-p.-tolylméthylnitramine, p.-nitrophénylméthylnitramine, trinitrotolylméthylnitramine, trinitrométhyltoluidine dinitrométhyltoluidine et dinitrotolylméthylnitrosamine, etc., mais le manque de place ne nous permet pas d'entrer dans les détails de cette étude.

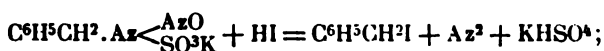
F. REVERDIN.

Sur l'acide benzylsulfaminique et sur les dérivés de l'acide benzylsulfonitrosaminique; C. PAAL et L. LOWITSCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 869; 26.4.97). — Pour faire suite à des recherches précédentes (*Bull.*, t. 12, p. 1144) et examiner comment une amine mixte se comporte envers l'acide amidosulfonique, les auteurs ont choisi la benzylamine. Chauffée à l'ébullition avec cet acide, elle fournit à peu près exclusivement l'amidosulfonate de benzylamine $\text{AzH}^2.\text{SO}^3\text{H}.\text{AzH}^2.\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^5$ qui se transpose à une température de 200° environ. Si l'on chauffe à cette température, en tube scellé, un mélange de la base et d'acide amidosulfonique, on obtient, avec un bon rendement, le benzylsulfamate de benzylamine $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2\text{AzH}.\text{SO}^3\text{H}.\text{AzH}^2.\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^5$ dont la solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique fournit l'acide benzylsulfami-

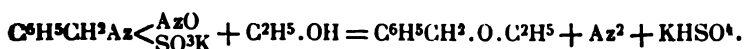
nique $C^6H^5.CH^3.AzH.SO^3H$. En faisant réagir le nitrite de soude ou de potasse sur cet acide, on obtient le *benzylsulfonitrosamine de potassium* $C^6H^5.CH^3.Az\begin{smallmatrix} \text{AzO} \\ \text{SO}^3K \end{smallmatrix}$ ou de *sodium*; les sels alcalins ainsi que les combinaisons avec les amines de l'acide correspondant, qui n'a pas été obtenu à l'état libre, sont facilement décomposables et présentent dans leurs réactions de grandes analogies avec les combinaisons diazoïques. Le benzylsulfonitrosamine de potasse est décomposé par l'eau ou par les acides étendus, d'après l'équation:



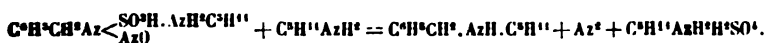
L'ac. iodhydrique concentré le décomp. de la manière suivante :



l'alcool éthylique le transforme quantitativement en éther benzyl-éthylique :



Enfin le benzylsulfonitrosamine d'i-amyamine fournit en présence d'amyamine libre la benzy-i-amyamine.



Le *benzylsulfonitrosamine d' α -naphtylamine* se décompose d'une manière particulière; chauffé à l'état sec, il explose avec une forte détonation et l'un des produits d'explosion est une matière colorante azoïque.

F. REVERDIN.

Sur les dérivés de l'acide *p*-tolylsulfonitrosaminique; C. PAAL et S. DEYBECK (*D. ch. G.*, t. 30, p. 880; 26.4.97). — Paal et Jänicke ont observé précédemment que l'acide *p*-tolylsulfaminique libre fournit, en solution aqueuse avec le nitrite de soude, un sel de sodium crist. qui n'est autre que le *p*-tolylsulfonitrosamine de sodium $CH^3.C^6H^4Az\begin{smallmatrix} \text{AzO} \\ \text{SO}^3Na \end{smallmatrix}$. Les auteurs du présent mémoire ont fait avec ce composé les mêmes expériences qu'avec le benzylsulfonitrosamine de soude, c'est-à-dire qu'ils ont étudié l'action de l'eau, de l'alcool éthylique, de l'acide iodhydrique et ils ont constaté les mêmes réactions. Les sels de l'acide *p*-tolylsulfo-

nitrosaminique sont moins stables, tout en étant moins explosés que ceux de l'acide benzylsulfonitrosaminique. On obtient très facilement une matière colorante azoïque, la p.-toluène-azo- α -naphthylamine, en mélangeant simplement le sulfonitrosaminat avec du chlorhydrate d' α -naphthylamine; on ne peut pas, dans cette réaction, isoler le produit intermédiaire, le p.-tolylsulfonitrosaminat d' α -naphthylamine car il se décompose immédiatement. F. REVERDI.

Diazotation de l'aniline en présence de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique en quantité insuffisante; J. ALTSCHUL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 508; 12.96). — L'acide acétique ne permet à la diazotation de se faire que s'il est en très grand excès.

Si l'on fait réagir les quantités moléculaires d'aniline et de nitrate de sodium en présence de :

2,5 molécules d'acide acétique, on a un rendement de	19.6 %
11 — — — — —	27
19 — — — — —	98
36 — — — — —	100

Si l'on n'emploie qu'une molécule d'acide chlorhydrique, quantité insuffisante, on obtient un rendement très affaibli, et d'autant plus que la dilution est plus grande :

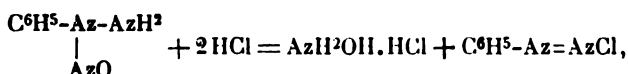
En solution à 10 0/0	32 %
— 1 0/0	20
— 0.1 0/0	11

L. BOUVEAULT.

Transformation de la phénylhydrazine en diazobenzène par l'acide nitreux; J. ALTSCHUL (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 496; 12.96). — E. Fischer a montré que l'oxyde de mercure transforme le sulfate de phénylhydrazine en sulfate de diazobenzène, mais les rendements sont faibles et n'ont pas été étudiés. L'auteur a trouvé que l'acide nitreux pouvait réaliser cette transformation avec des rendements qui pouvaient dépasser 80 0/0. Si l'on traite une solution de chlorhydrate de phénylhydrazine par le nitrite de sodium en solution neutre et à froid, on obtient la *nitrosophénylhydrazine*; en solution acide et à chaud, il se fait du *diazobenzolimidé*. L'auteur a constaté qu'en solution acide, étendue et froide, et avec un excès de nitrite de sodium, il se fait une quantité importante de sel de diazobenzène. Il dose le sel diazoïque avec une solution décimale de sel R (β -naphtholdisulfonate de sodium R), dont il

et une quantité connue et en excès, et il dose l'excès avec une solution titrée de chlorure de diazotoluène. L'auteur obtient du chlorhydrate de phénylhydrazine d'une pureté parfaite en dissolvant 40 gr. de sel commercial dans 200 cc. d'alcool à 95°, additionné de 20 cc. d'eau et de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On fait bouillir quelques instants avec du noir animal, on filtre bouillant et l'on ajoute au liquide filtré 20 cc. d'acide chlorhydrique concentré. Le chlorhydrate crist. par refroidissement en lamelles blanches qu'on lave à l'alcool, puis à l'éther, et qu'on sèche dans le vide. Le sel titré avec une solution décimale d'iode est 100 0/0.

En faisant réagir le chlorhydrate de phénylhydrazine sur le nitrite de sodium molécule à molécule dans les meilleures conditions, est-à-dire en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, l'auteur eut une transformation de 34 0/0; la présence de l'acide acétique est beaucoup moins favorable. En opérant avec des quantités croissantes d'acide chlorhydrique le rendement a augmenté; il atteint son maximum quand on emploie 4 molécules de nitrite de sodium. Le plus ou moins de dilution ne modifie pas sensiblement la réaction. L'auteur a fait des recherches sur le mécanisme de cette transformation; il pensait trouver qu'elle était due à une transformation de la nitrosophénylhydrazine au contact de l'acide chlorhydrique, suivant l'équation :



mais la nitrosophénylhydrazine ne se transforme en chlorure diazoïque qu'en très faible quantité; il penche pour un simple mécanisme d'oxydation.

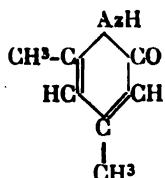
L. BOUVEAULT.

Production de dérivés pyridiques avec le β-amidocrotonate d'éthyle; Norman COLLIE (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 299; 3.97). — L'auteur avait précédemment montré que par distillation du β-amidocrotonate d'éthyle, on pouvait obtenir divers dérivés pyridiques, principalement du lutidonemonocarboxylate d'éthyle, et il a aussi expliqué comment ces composés pyridiques pouvaient prendre naissance en partant de l'acide déhydracétique et de la lactone ricacétique.

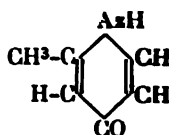
En réalité, en chauffant le chlorhydrate de β-amidocrotonate d'éthyle $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{AzO}^2\text{HCl}$, il se fait deux corps de formule $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{AzO}^3$ dont les points de fusion sont 138-139° et 166-167°, tandis que pour

le lutidonemonocarboxylate d'éthyle, F. 163-164°, ce sont des composés éthyliques qui, avec la soude caustique, donnent des sels sodium et de l'alcool. Les points de fusion des deux acides sont 300-304° et 190-191° tandis que celui de l'acide lutidonemonocarboxylique est 254-256°.

Ces deux acides, chauffés, se décomposent en produisant pseudolutidostyrile, tandis que l'ac. lutidonemonocarboxylique, dans les mêmes conditions donne de la lutidone.

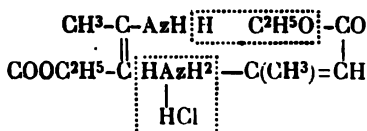
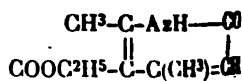


Pseudolutidostyrile.



Lutidone.

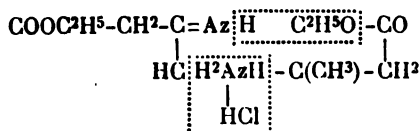
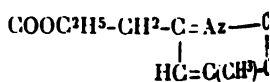
L'auteur explique la production de ces deux corps en admettant que le β -amidocrotonate d'éthyle donne :

Chlorhydrate de β -amidocrotonate d'éthyle.

F. 138-139°.

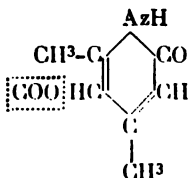
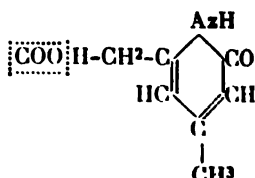
Pseudolutidostyrimonocarboxylate d'éthyle.

tandis que sa modification tautomérique donne :

 β -imidobutyrate d'éthyle.

F. 166-167°.

La production de pseudolutidostyrile avec les acides libres s'expliquerait ainsi :

1^{er} acide.2^e acide.

semble donc bien que la pyridine puisse être représentée par la formule de Körner.

Enfin, l'auteur étudie en détail les corps qu'il a obtenus et leurs principaux dérivés.

A. HÉBERT.

Sur les pyrazines et pipérazines; P. BRANDES et C. STOEHR (*Ann. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 481; 12.96). — *Formation de la pyrazine et de ses homologues en partant du sucre de raisin et de l'ammoniaque.* — L'auteur fait l'histoire de la question et cite les auteurs qui ont trouvé des bases à chaîne fermée, soit dans le produit de la fermentation alcoolique (Kraemer, Schroetter, Donneau, Morin, Lindet), soit dans l'action de l'ammoniaque sur divers sucres (Sisichilone et Denaro, Tanret). Morin a trouvé dans les phlegmes de l'alcool des huiles basiques à point d'ébullition assez élevé, 155-160, 171-172, 185-190°, qui, d'après les analyses qu'il en a fournies, sont sans doute des pyrazines substituées. Tanret a trouvé, dans l'action de l'ammoniaque sur le glucose, deux bases : l' α -glucosine, Éb. à 136°, et possédant la composition $C^6H^8Az^2$; et la β -glucosine, Éb. à 155-160°, de formule $C^7H^{10}Az^2$. L'auteur a répété ces expériences et a trouvé des résultats notablement différents. L' α -glucosine de Tanret est pour lui un mélange de pyridine et de méthylpyrazine $C^5H^6Az^2$; la β -glucosine doit être formée surtout de cette dernière mélangée à une diméthylpyrazine H^8Az^2 .

Action du glucose sur l'ammoniaque. — L'auteur fait réagir parties de glucose avec 10 parties d'ammoniaque à 25 0/0; il maintient le mélange pendant trente-cinq heures au B.-M. Le produit de la réaction est un liquide homogène, visqueux et sirupeux. On le soumet à la distillation après l'avoir additionné de potasse. Le liquide distillé, qui est clair, contient l'ammoniaque, mais il n'a pas réagi et les bases volatiles en solution. On le sature de potasse caustique qui précipite une huile basique, plus légère que l'eau, tandis qu'il se dégage des torrents d'ammoniaque. En se servant d'un réfrigérant ascendant, on peut chauffer au B.-M. et débarrasser ainsi de toute l'ammoniaque. La base est décantée, et la solution alcaline agitée à l'éther, qui en fournit encore une certaine quantité. La base est purifiée par transformation en chlorhydrate; puis, après avoir été mise en liberté, soumise à la distillation fractionnée. 1 kilogramme de glucose a fourni 25 grammes de base (Tanret n'en a obtenu que 15 gr.). Le liquide, additionné de cinq en cinq degrés, bout de 100 à 155°. Chaque fraction a été soumise à l'action du chlorure mercurique, qui

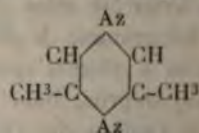
fournit des chloromércurates crist. qu'on soumet à la crist. fract.

Pyridine. — Les fractions de 100 à 120° abandonnent un chloromercurate très peu soluble qui est mis de côté; la plus grande partie est assez soluble et forme de longues aig. blanches, F. à 175° et constituant le *chloromercurate de pyridine*. La base, mise en liberté et séchée sur la potasse, Éb. à 114-116°, possède la composition et l'odeur bien connue de la pyridine; elle fournit le même *picrate*, F. à 165-166°.

Pyrazine. — Le chloromercurate peu soluble des premières fractions régénère une base possédant l'odeur de la pyrazine, mais elle est très peu abondante. L'auteur l'a caractérisée par la formation de son *chloraure* qui forme de belles lamelles jaune d'or, F. à 243-245°; celui de la pyrazine F. à 245°. Comme ce dernier, l'eau le modifie et donne un sel de composition $C^4H^4Az^2 \cdot AuCl^3$ qui crist. dans l'eau bouillante en fines lamelles d'un jaune d'or.

Méthylpyrazine. — Cette base, qui forme la partie la plus importante du mélange, est la glucosine de Tanret; mais sa composition est $C^5H^6Az^2$ et non pas $C^6H^8Az^2$. On l'extrait d'un chloromercurate bien crist., peu sol. dans l'eau, F. à 195°, qui est fourni surtout par la fraction 135-140° et aussi par les fractions 130-135° et 140-147°. La base, régénérée par la potasse, Éb. à 135-137° (Tanret, 136°); $d_{0/4} = 1,0444$. Elle est absolument identique à la méthylpyrazine synthétique; elle fournit le même *picrate*, F. à 131°, le même *chloraure normal*, F. à 122-123°; le même *chloraure modifié*, F. à 145°. Son *iodométhylate* F. à 128°.

Diméthylpyrazine. — La β -glucosine de Tanret bout à 155-160°, l'auteur n'a obtenu presque rien au-dessus de 155°. Les fractions supérieures, traitées par le chlorure mercurique, ont donné, outre le chloromercurate F. à 195° et formant de fines aig., un autre chloromercurate, d'aspect tout différent et de F. plus élevé; il forme des crist. lourds, octaédriques ou rhomboédriques, compacts, et ressemblant au chloromercurate de pyrazine. On en isole, au moyen de la potasse, une base, Éb. à 155° comme la 2.5-diméthylpyrazine et possédant sa composition et son odeur. Mais elle en diffère en ce qu'elle forme de beaux crist. F. à 47-48°. C'est donc un nouvel isomère de la 2.5-diméthylpyrazine, l'auteur croit qu'elle constitue la 2.6-diméthylpyrazine

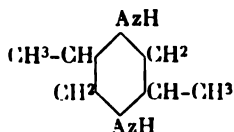


Son *chloraurate* F. à 148° en se décomposant, tandis que celui de la base isomère F. à 153-154° et crist. hydraté. Le *chloraurate* *modifié* F. à 144°. Le *picrate* F. à 175-176°, celui de son isomère 157-158°.

L. BOUVEAULT.

Sur les pyrazines et les pipérazines ; C. STOEHR (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 49 ; 2.97). — Les diverses pyrazines fixent aisément l'hydrogène naissant, mais elles donnent toujours les pipérazines correspondantes et jamais les produits de réduction intermédiaires. La préparation des pipérazines se fait surtout bien par le moyen du sodium et de l'alcool absolu. Les diverses pipérazines sont incolores, tantôt liquides, tantôt crist. ; elles possèdent des propriétés fortement basiques, attirant l'acide carbonique de l'air. Elles ont beaucoup de tendance à former des hydrates définis, on les débarrasse complètement de leur eau qu'en les distillant avec du sodium qui, d'ailleurs, ne les altère nullement. Elles présentent enfin cette particularité de pouvoir exister sous plusieurs formes isomériques cis-trans, toutes possédant la même constitution plane.

2.5-diméthylpipérazines. — La réduction de la 2.5-diméthylpyrazine par l'alcool et le sodium fournit principalement l' α -diméthylpipérazine, la base isomère que l'auteur nomme β est en assez faible quantité. L'auteur emploie les désignations α et β faute de savoir quelle est celle des deux bases qui a la constitution cis, et celle qui a la constitution cis-trans.



L' α -diméthylpipérazine est fabriquée en grand pour l'usage médical et son *tartrate* constitue le *lycéol*. Les deux bases ne peuvent être séparées à l'état de liberté, car elles sont toutes les deux solides et possèdent des propriétés physiques et des solubilités très voisines, mais on arrive au but en se servant de l'inégalité de la solubilité de leurs chlorhydrates dans l'alcool absolu.

α -diméthylpipérazine. — Cette base Éb. à 162° (corr.) et F. 118-119°, elle forme de beaux crist. tabulaires qui appartiennent au système clinorhombique

$$a : b : c = 1,7026 : 1 : 2,9809; \quad \beta = 86^\circ, 34'.$$

La β -diméthylpipérazine bout également à 162° (corr.) et se cristallise à $114-115^{\circ}$; elle crist. dans le système orthorhombique

$$a:b:c = 1,6534:1:2,7416.$$

Les deux bases sont l'une et l'autre solubles dans l'eau, d'où chloroforme les enlève; elles sont très sol. dans l'alcool et chloroforme, moins sol. dans le benzène, très peu sol. dans l'éther. Le chlorhydrate de β -diméthylpipérazine $C^6H^{14}Az^2 \cdot 2HCl + H_2O$ diffère très nettement de son isomère par sa plus grande solubilité dans l'eau, ainsi que dans l'alcool. Il se dépose anhydre de solutions alcooliques. Le bromhydrate $C^6H^{14}Az^2 \cdot 2HBr + H_2O$ forme de longs prismes qui perdent leur eau à $110-120^{\circ}$; F. en décomposant à $287-288^{\circ}$. Le sulfate $C^6H^{14}Az^2 \cdot SO_4H^2 + H_2O$ très peu sol. dans l'alcool; il se dépose en beaux prismes de solutions hydro-alcooliques. Le dichromate $C^6H^{14}Az^2 \cdot Cr_2O_7$ noircit sans fondre à $140-141^{\circ}$; il est bien crist. en crist. triclinaux tandis que le sel correspondant de la base isomère forme des cr. clinorhombiques. Le phosphate $C^6H^{14}Az^2 \cdot 2PO_4H^3 + H_2O$ est sel acide, assez soluble. Le tartrate $C^6H^{14}Az^2 \cdot C^4H^6O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ crist. dans l'eau et F., après avoir perdu son eau de crist., à $222-223^{\circ}$. Le picrate, peu sol. dans l'eau, est plus sol. dans l'eau bouill. que son isomère. Le dérivé dibenzoylé $C^6H^{12}Az^2(CO-C^6H_5)^2 + H_2O$ diffère de son isomère par la présence de cette eau de crist. F. $151-152^{\circ}$.

Triméthylpipérazine. — La triméthylpyrazine est obtenue par le chauffage du bromométhylate de diméthylpyrazine; la réduction par l'action de l'hydrogène se fait sans difficulté. On peut séparer aussi les deux stéréoisomères qui prennent naissance par crist. de leurs chlorhydrates dans l'alcool.

L' α -triméthylpipérazine est obtenue en décomposant par potasse la solution aqueuse de son chlorhydrate et agitant le chloroforme. Humide, Éb. à $162-162^{\circ},5$, mais desséchée sur sodium, Éb. $169-169^{\circ},5$ en un liquide incolore qui se solidifie en beaux prismes. Son chlorhydrate $C^7H^{16}Az^3 \cdot 2HCl$ est très peu sol. dans l'alcool absolu et très sol. dans l'eau, il peut être sublimé; il peut être chauffé jusqu'à 300° sans fondre et charbonne ensuite. Le chloroplatinate $C^7H^{16}Az^3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ est assez peu soluble. Le picrate $C^7H^{16}Az^3 \cdot 2C^6H_3(OH)(AzO)^2$ crist. à $278-279^{\circ}$. Le dérivé dibenzoylé F. à 190° sans se décomposer. Le dinitrosamine $C^7H^{14} \begin{matrix} \text{Az-AzO} \\ \text{Az-AzO} \end{matrix}$ est en lamelles presque incolores F. à $95-96^{\circ}$ sans décomposition. La β -triméthylpipérazine provient

du chlorhydrate le plus soluble dans l'alcool; elle est liquide et Éb. à 174-175°. Son *chloroplatinate* $C^7H^{16}Az^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 2H^2O$ est très bien crist. Son *picrate* F. 246°, sa *dinitrosamine* et son dérivé dibenzoylé sont huileux.

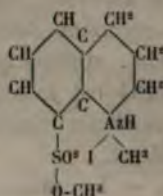
Diméthyléthylpipérazines. — La diméthyléthylpyrazine est obtenue comme produit secondaire de la préparation de la 2.5-diméthylpyrazine dans l'action de la glycérine sur les sels ammoniacaux. On l'en sépare à l'aide de la distillation fractionnée et par crist. de son chloromercurate. Éb. à l'état de pureté à 180-181°, $d_0 = 0,9889$. La réduction donne également naissance à deux isomères. L' α -diméthyléthylpipérazine, obtenue à l'aide du chlorhydrate le moins soluble, Éb. à 174°, laisse déposer par refroidissement un hydrate crist. $C^8H^{18}Az^2 \cdot \frac{1}{2}H^2O$. Distillée sur le sodium, elle voit son point de fusion s'élever à 176°; elle crist. par refroidissement à 0°. Elle fournit un *chlorhydrate* $C^8H^{18}Az^2 \cdot 2HCl$, peu soluble dans l'alcool, un *chloroplatinate* $C^8H^{18}Az^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 3H^2O$, un *dinitrosamine* fondant à 92° et un dérivé dibenzoylé fondant à 169°. La β -diméthyléthylpipérazine bout à 185-186°, 10° plus haut que son isomère et plus haut que la pyrazine dont elle dérive. Son *chlorhydrate*, très soluble, crist. difficilement. Le *chloroplatinate* $C^8H^{18}Az^2 \cdot 2HCl \cdot PtCl^4 + 2H^2O$ est très peu soluble, son *picrate* F. 250°; crist. avec $1/2$ molécule d'eau. La *dinitrosamine* et le dérivé dibenzoylé sont huileux.

Tétraméthylpipérazines. — La tétraméthylpyrazine est obtenue comme produit secondaire dans la préparation de la triméthylpyrazine. Sa réduction donne aussi naissance à deux isomères. L' α -tétraméthylpipérazine est obtenue à l'aide du chlorhydrate le moins soluble dans l'alcool. Elle forme de fines aig. incolores, F. 37° (Wolff indiqué 46°) et bout à 177°. Son *chlorhydrate* est extrêmement peu sol. dans l'alcool, très sol. dans l'eau. Il se dépose de sa sol. aqueuse en belles tables orthorhombiques, se sublimant sans décomposition. La *dinitrosamine* est en aig. incolores, F. à 158°. Son dérivé dibenzoylé, peu sol. dans l'alcool, F. à 242°. Le *picrate* est très peu sol. dans l'eau, le *chloromercurate* est assez peu sol. La β -tétraméthylpipérazine Éb. à 181°, crist. dans la glace. Son *chlorhydrate* forme de fines aig., assez sol. dans l'alcool et hygroscopiques. La *dinitrosamine* F. 101°, se sublime aisément; le dérivé dibenzoylé F. à 175°. Les eaux-mères n'ont pas fourni de troisième isomère.

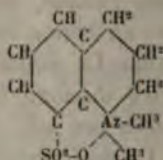
L. BOUVEAULT.

Sur l'acide tétraquinoléine-o.-sulfonique; A. CLAUS et W. GUNTHER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 94; 2.97). — L'acide

quinoléine-o.-sulfonique se laisse aisément hydrogéner par l'étain et l'acide chlorhydrique. On peut se débarrasser de l'étain par l'hydrogène sulfuré à la manière habituelle, mais on a avantage à précipiter par l'ammoniaque, concentrer au B.-M. et mettre en liberté au moyen de l'acide chlorhydrique. L'acide *tétrahydroquinoléine-o.-sulfurique* n'a pas un P. F. net; il se décompose vers 240-242°; il est très sol. dans l'eau et s'en précipite à l'état anhydre. Le *sel ammoniacal* est très sol. et forme des tables rhombiques de composition $C^9H^{10}AzSO^3AzH^4$; il se décompose à 235°. Le *sel de potassium* est également anhydre, très sol. et bien cristallisé; le *sel de baryum* est moins sol., le *sel de calcium* $(C^9H^{10}AzSO^3)^2Ca + 3H^2O$ est assez sol. et perd son eau à 110°. Le *sel de cuivre* $(C^9H^{10}AzSO^3)^2Cu + 4H^2O$ peut être recrist. dans l'alcool étendu; le *sel d'argent* $C^9H^{10}AzSO^3Ag$ possède une certaine tendance à se réduire; il est peu sol. dans l'eau, plus sol. dans l'alcool. Ce *sel d'argent*, chauffé à 100° avec de l'iodeure de méthyle, fournit l'iodométhylate d'un éther méthylique



Ce produit, traité par l'eau chaude, se transforme en un corps non iodé avec départ d'une molécule d'acide iodhydrique, qui constitue la *méthylbétaine de l'acide méthyltétrahydroquinoléine-o.-sulfonique*



Ce produit forme de beaux crist. à éclat vitreux, sol. dans l'eau chaude, F. à 251°. La fusion alcaline de l'acide tétrahydroquinoléinesulfonique fournit l'*o.-oxyquinoléine* F. à 75°, bien connue. La disulfonation par l'acide chlorhydrique à 270° fournit de la quinoléine et des produits de réduction sulfurés. La distillation sèche avec le chlorure d'ammonium fournit une certaine quantité

de tétrahydroquinoléine. Le brome agit sur cet acide sulfoné de diverses manières à la fois ; il se substitue à l'hydrogène, fait subir au corps une déshydrogénation et se place à la place du groupement sulfoné. On a réussi à obtenir cependant l'*acide p.-bromotétrahydroquinoléine-o.-sulfonique* avec un très bon rendement en traitant une molécule d'acide à l'état sec par une molécule de brome également sec. On redissout le tout dans l'ammoniaque et on précipite le nouvel acide par l'acide chlorhydrique. L'*acide tétrahydroquinoléine-bromo-o.-sulfonique* se présente sous forme de fines aig. F. à 242-245°. La position de l'atome de brome est fixée par ce fait que l'action plus profonde de ce corps simple transforme cet acide en *o.-p.-β-tribroquinoléine* F. à 169°,5. Le *sel ammoniacal* est en grands crist. très solubles ; le *sel de potassium* est très sol. et anhydre ; le *sel d'argent* est sol. dans l'eau bouill. ; le *sel de calcium* $(C^9H^5BrAzSO_3)^2Ca + 4H^2O$ est en aig. jaunes assez sol. Le *sel de baryum* $(C^9H^5BrAzSO_3)^2Ba + 5H^2O$ est en beaux crist. tabulaires. Les sels de *cobalt* et de *nickel* crist. : le premier, avec $6H^2O$ en beaux crist. roses ; le second, avec $5H^2O$ en gros crist. verts ; le *sel de plomb* est à grands prismes d'un jaune orange, à éclat vitreux. Le *sel d'argent*, traité par l'iodure de méthyle, fournit un *iodométhylate de sulfonate de méthyle* auquel l'eau enlève de l'acide iodhydrique et qu'elle convertit en *méthylbétaine de l'acide méthyltétrahydro-p.-bromoquinoléine-o.-sulfonique* qui se dépose de ses sol. aq. en longues aig. F. à 253°.

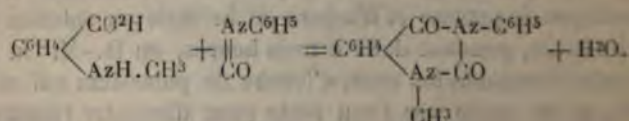
L. BOUYEAULT.

Sur l'acide méthylantranilique et quelques dérivés de la quinazoline ; A. WEDDIGE et G. FORTMANN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 123 ; 2.97). — *Acide méthylantranilique*. — Pour obtenir cet acide en grand, l'auteur s'est adressé au procédé employé par Griess pour préparer l'acide éthyl-m.-amidobenzoïque (*Bull.*, t. 19, p. 268). On chauffe quantités moléculaires d'acide anthranilique de potasse et d'iodure de méthyle en solution dans l'alcool absolu, pendant deux à trois heures, au B.-M. On filtre après refroidissement les crist. d'iodure de potassium qui se sont déposés, et on traite par l'eau tiède pour dissoudre l'iodure. La sol. alc. concentrée dépose une nouvelle quantité de sel qui est traitée de même. Ces solutions aqueuses, agitées à l'éther, fournissent un résidu qui est réuni au produit de la concentration. Il s'est formé dans la réaction un mélange d'acides méthyl et diméthylamidobenzoïque. On les sépare au moyen de l'acide chlorhydrique dont la combinaison avec l'acide monométhylantranilique

est de beaucoup la moins soluble. On ne peut les faire recrist. dans l'eau, car il se fait un dégagement d'acide carbonique et de la monométhylamine. Il faut décomposer la combinaison chlorhydrique par l'ammoniaque et l'on peut alors recrist. l'acide dans l'alcool; il se ramollit à 170° et F. à 179°. Cet acide est sol. dans l'alcool, la ligroïne et le benzène; il se dissout dans les alcalis, mais il fournit non pas des sels, mais des produits de décomposition. La solution ammoniacale, traitée par le nitrate d'argent, donne un sel d'argent stable; elle précipite également par le chlorure de calcium et par le sulfate de cuivre, qui donne un sel vert stable.

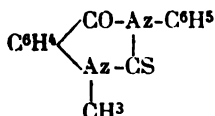
Acide nitrosométhylantranilique. — Cet acide prend naissance quand on traite un chlorhydrate refroidi par la glace par la quantité calculée de nitrite de sodium. Il crist. dans le benzène en crist. F. à 128°; il est sol. dans l'eau chaude et dans les dissolvants organiques, il se dissout dans les acides et dans les alcalis, mais il se décompose au contact de ces derniers sans donner de sels. L'auteur a tenté de le réduire à l'état d'hydrazine; le chlorure stanneux ne l'a pas conduit au résultat; le zinc et l'acide chlorhydrique à froid lui ont donné une très petite quantité du corps cherché. L'acide o.-méthylhydrazinecarbonique $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO^2H \\ | \\ Az-AzH^2 \\ | \\ CH^3 \end{smallmatrix}$

ainsi obtenu, recrist. dans la ligroïne, F. à 120°. L'acide acétylméthylantranilique fond à 186°; il est très soluble dans l'alcool absolu et l'acide acétique, très peu soluble dans l'éther et le benzène. Le dérivé benzoylé forme des crist. blancs qui, après crist. dans le benzène, F. à 161°. L'isocyanate de phényle réagit en solution benzénique sur l'acide méthylantranilique, on obtient un corps crist. en aig. blanches, qui, après crist. dans le benzène, F. à 233°. Ce produit constitue l' α -méthyl- γ -phényldicétoquinazoline



Cette quinazoline est un corps indifférent, insol. dans l'éther, peu sol. dans l'eau et le benzène, très sol. dans l'alcool. L'isocyanate de p.-crésyle fournit dans les mêmes conditions une quinazoline F. à 254°. L'isocyanate d'éthyle réagit également en tube scellé, mais en donnant des produits de décomposition con-

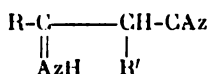
tenant de l'acide carbonique. L'isosulfofocyanate de phényle réagit en solution benzénique fournissant une *sultoquinazoline*



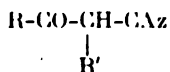
qui crist. dans l'acide acétique en belles aig. blanches, F. à 288-289°. L'isosulfofocyanate de méthyle réagit d'une manière analogue et donne un produit blanc qui, après recrist. dans le benzène, F. à 186°. On a traité ce corps avec de l'oxyde de mercure et de l'eau à 180-190°, afin de remplacer l'atome de soufre par un atome d'hydrogène; on a, en effet, obtenu la *diméthylidicétoquinazoline* qui crist. dans l'eau bouill. en aig. F. à 151-152°, et qui est identique au produit obtenu par Abt à l'aide d'un autre procédé [*Bull.* (3), t. 2, p. 269]. L'acide acétylanthranilique réagit aussi sur l'isocyanate de phényle et fournit un produit d'addition F. à 175°; l'acide benzoylanthranilique fournit également un produit d'addition F. à 165°.

L. BOUVEAULT.

Phénylhydrazones des dinitriles et leurs produits de transformation; R. WALTHER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 137; 2.97). — L'auteur donne, avec M. E. von Meyer, le nom de dinitriles, ou nitriles dimoléculaires, aux dérivés imidés des nitriles β -cétoniques qui prennent naissance dans l'action du sodium sur les nitriles ou mélanges de deux nitriles en solution dans l'éther anhydre. Ces dinitriles, qui possèdent la formule générale

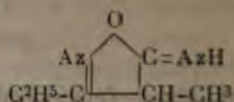
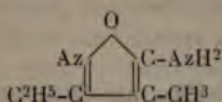


se comportent vis-à-vis de l'hydroxylamine et de la phénylhydrazine comme le font les nitriles β -cétoniques correspondants

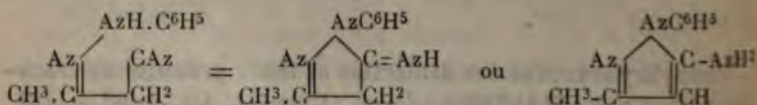


avec cette seule différence qu'au lieu d'y avoir départ d'eau, il y a élimination de 1 molécule d'ammoniaque. C'est pourquoi, en traitant le dipropionitrile (imidopropionylpropionitrile) par l'hydroxylamine, M. Burns [*Bull.* (3), t. 10, p. 693] a trouvé le même produit, déjà obtenu par M. Hanriot [*Bull.* (3), t. 5, p. 773], dans l'action de l'hydroxylamine sur la propionylpropionitrile. Ces deux auteurs ont reconnu l'un et l'autre qu'ils n'avaient pas affaire à une vraie

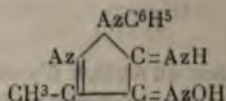
oxime, mais à un corps à chaîne fermée, de la série de l'isoxazol. La seule différence existant entre les conclusions des deux auteurs, c'est que M. Hanriot en fait un amido-isoxazol, tandis que M. Burns lui donne la constitution d'une imido-isoxazolone



L'auteur, pensant que les hydrazones doivent subir des transformations du même genre, s'est proposé de l'étudier sur le diacétonitrile (1). Burns a déjà obtenu (*loc. cit.*), à l'aide de la phénylhydrazine et du diacétonitrile, un corps fondant à 97°, beaucoup plus stable que ne le sont d'habitude les hydrazones; ce produit peut être chauffé sans altération au B.-M. avec de l'acide chlorhydrique; il semble donc naturel de lui donner la constitution d'une imidopyrazolone ou d'un amidopyrazol, prenant naissance par la condensation



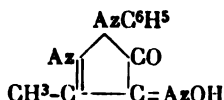
Les tentatives faites pour mettre en évidence dans le composé un groupement AzH^2 n'ont pas donné de résultat. L'acide nitreux ne semble pas donner de sel diazoïque, car on n'a pu obtenir de copulations avec les phénates ou les bases. Le cuivre pulvérulent n'a pas non plus remplacé le groupement AzH^2 par un atome d'hydrogène. Au lieu de cela, on a eu par l'action de l'acide nitreux une certaine quantité d'un composé nitrosé crist. en aig. jaunes. L'acide nitreux gazeux, en sol. alc., fournit ce produit abondamment; recrist. dans l'alcool ou le benzène, il forme de beaux crist. d'un rouge carmin, F. à 195-196°. La suite montrera que ce composé a pour constitution



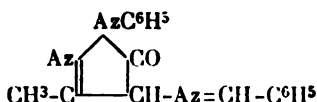
Ce composé est non pas nitrosé mais isonitrosé, car il ne fournit

(1) Cette étude a déjà été faite de manière à ne laisser subsister aucun doute à propos du propionylpropionitrile [voir HANRIOT et BOUVEAULT, *Bull.* (3), t. 4, p. 552; BOUVEAULT, *Bull.*, t. 4, p. 647, et t. 9, p. 375].

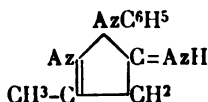
pas la réaction de Liebermann. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il perd 1 molécule d'ammoniaque et donne l'*isonitrosophénylméthylpyrazoline*



depuis longtemps découverte par Knorr. Ce composé, que l'auteur n'a pas pu obtenir à l'état de pureté (F. à 150° au lieu de 157°), a été identifié avec certitude par l'étude de ses dérivés. Il a été transformé par l'action de l'acide nitrique concentré dans le *dérivé nitré* correspondant, qui forme des prismes limpides F. à 127°. La réduction fournit, au contraire, l'*amidopyrazoline*, qui forme avec l'aldéhyde benzylique un produit de condensation en crist. d'un jaune orangé, F. à 183-184°.



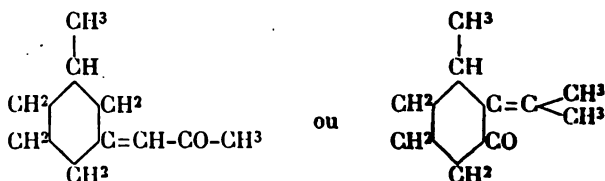
Le chlorure ferrique transforme ce même amidopyrazolone en *acide rubazonique* qui forme de beaux prismes rouge foncé F. à 180°. Etant conduit à adopter pour la phénylhydrazone du diacétonitrile (ou de la cyanacétone) la constitution



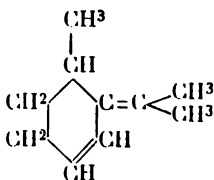
l'auteur a cherché à en extraire la pyrazolone elle-même par mise en liberté de 1 molécule d'ammoniaque. Cette hydrolyse n'a pas lieu, le chauffage avec les acides étendus à 180-200° ou avec l'acide chlorhydrique alcoolique à 120° a simplement pour action de transformer le produit en un isomère F. à 116°, crist. dans l'alcool ou le benzène en prismes laiteux, facilement solubles dans les acides étendus, insolubles dans les alcalis. Ce nouveau corps, qui est soluble dans l'eau bouill., possède les propriétés des pyrazolones ; il donne avec l'acide nitreux le dérivé isonitrosé F. à 150°, ce qui amène l'auteur, par une assez singulière contradiction, à lui donner la constitution d'abord proposée pour l'isomère F. à 97°, et à ce dernier celle de la véritable hydrazone de la cyanacétone qui se transformerait en dérivés de son isomère sous l'influence des divers réactifs.

L. BOUVEAULT.

Produits de condensation interne des cétones cycliques, synthèses dans la série terpénique ; O. WALLACH (D. ch. G., t. 29, p. 2955 ; 11.1.97). — *Pulégone synthétique.* — Le méthylhexanone, produit de dédoublement de la pulégone, se condense aisément avec l'acétone en donnant naissance à un isomère de la pulégone qui ne peut avoir que l'une des deux formules



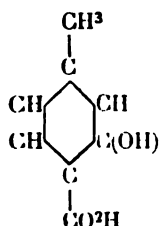
En même temps que ce produit de condensation, il s'en forme d'autres, dont il sera question plus loin. Cet isomère de la pulégone donne naissance à deux *semicarbazones* : l'une, très soluble, F. à 100°, l'autre forme de belles tables transparentes F. à 144°. L'acide sulfurique étendu les décompose facilement à l'ébullition en mettant les acétones en liberté. La *nouvelle pulégone*, Éb. à 94-95° sous 14 mm. et à 214-215° sous 760 mm. Son odeur ressemble beaucoup à celle de la pulégone naturelle, de même que ses propriétés chimiques. Le sodium la réduit sans difficulté en donnant un alcool secondaire $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$, Éb. à 103-104° sous 15 mm. et dont l'odeur est voisine de celle du terpinéol. Cet alcool est difficile à déshydrater, cependant l'anhydride phosphorique lui enlève 1 mol. d'eau en donnant un composé $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$, Éb. à 173-175°, qui possède des propriétés analogues à celles des terpènes tétratomiques. Si la nouvelle pulégone avait la formule II, l'hydrocarbure serait alors



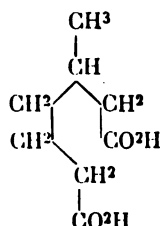
de constitution analogue à celle du terpinolène. Cette constitution n'est d'ailleurs pas établie, l'oxydation n'ayant rien fourni de net. Cette acétone se dédouble de la même manière que la pulégone, se condense comme elle avec l'aldéhyde benzylique en donnant naissance à un produit de condensation amorphe, F. à 83-84°. L'auteur a également isolé un produit de condensation de la mé-

thylhexanone avec 2 molécules d'acétone, avec perte de 2 molécules d'eau. Cette combinaison, qui est liquide, bout dans le vide, Éb. à 179-183°.

Le sodium réagit énergiquement sur la méthylhexanone bien sèche en solution éthérée. Il se produit un dérivé sodé blanc qui, traité par les iodures alcooliques, réagit en donnant des produits assez complexes, contenant entre autres les éthers du méthylhexane. Le sodium réduit donc partiellement la méthylhexanone; les autres produits formés n'ont pas encore été déterminés. — Einhorn a obtenu, au moyen de l'acide m.-crésotique



l'acide β -méthylpimélique



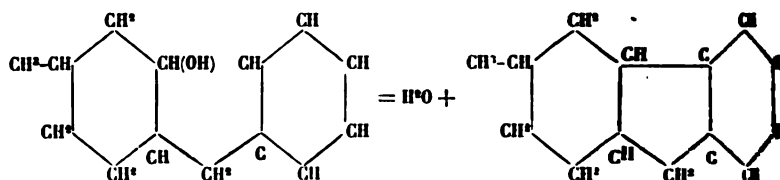
dont la condensation interne fournit la méthylhexanone; ce qui donne au terpène dérivé de l'isomère de la pulégone l'intérêt d'être entièrement synthétique. La méthylhexanone se condense aisément avec l'aldéhyde benzylique pour donner un dérivé dont on n'a pas encore déterminé s'il est ortho ou para par rapport au groupe méthyle. Son *oxime* fond à 109-110°; le sodium et l'alcool la réduisent en une base, Éb. à 235-245° et absorbant énergiquement l'acide carbonique.

Cette *benzylhexahydro-m.-toluidine* $C^6H^9 \begin{matrix} \nearrow CH^2-C^6H^5 \\ \nearrow CH^3 \\ \searrow AzH^2 \end{matrix}$ fournit

un *chlorhydrate* crist. et une *carbamide* fondant à 185°. Son *dérivé acétylé* fond à 168°.

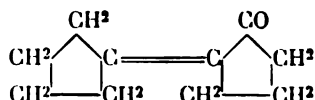
La pulégone synthétique ne se laisse pas réduire jusqu'à l'alcool $C^{10}H^{20}O$, contrairement à la pulégone naturelle qui fournit le menthol, mais le dérivé benzylidénique correspondant fixe aisément deux atomes d'hydrogène en donnant le *benzylhexahydro-m.-crésol*; ce dernier est volatil avec la vapeur d'eau et crist. dans l'alcool méthylique en belles aig. blanches, F. à 97°. Cet alcool se déshydrate au contact de l'anhydride phosphorique et fournit un hydrocarbure liquide, Éb. à 128° sous 14 mm., qui se comporte vis-à-vis du brome et du permanganate comme un hydrocarbure

saturé. L'auteur lui assigne la constitution d'un *méthylhexahydrofluorène*

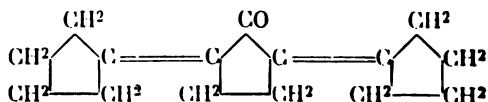


Sur quelques acétones polycycliques. — Les *pentanones* se condensent très aisément sous l'influence de l'acide chlorhydrique gazeux ou de l'éthylate de sodium ; les *hexanones* se condensent moins facilement, et les *heptanones* très difficilement.

Bicyclopentène-pentanone. — La pentanone, extraite de l'huile de bois, fournit une *semicarbazone* fondant à 200-205°. Elle se condense sous l'influence de l'éthylate de sodium presque aussitôt. Le produit obtenu est soumis à la distillation dans la vapeur d'eau ; il passe un produit, Éb. à 117-119° sous 12 mm. qui provient de la condensation de 2 molécules de pentanone, avec élimination de 1 molécule d'eau. Cette combinaison, qui a pour constitution



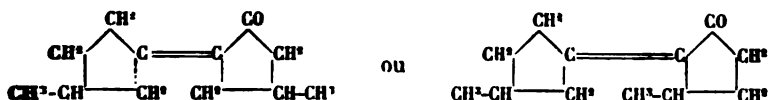
est incolore et presque inodore et bout à la pression ordinaire sans paraître se décomposer à 253-254° ; $d_{20} = 1,0176$. Son *oxime* forme des aig. blanches F. à 123-124°. Les produits non volatils dans la vapeur d'eau contiennent une combinaison formée de la condensation de 3 molécules de pentanone avec départ de 2 molécules d'eau. La *tricyclodipentène-pentanone*



Éb. à 190° sous 12 mm. et crist. aussitôt. Elle forme des lamelles d'un jaune clair, fondant à 76-77°. Elle ne semble pas se combiner avec l'hydroxylamine, ce qui s'accorde avec les faits déjà observés par V. Meyer et F. Baun.

Bicyclométhylpentène-méthylpentanone. — Cette combinaison

prend naissance par condensation de la 1.3-méthylpentanone. Elle a pour constitution



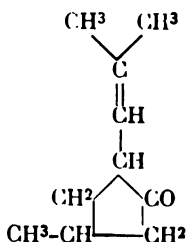
Éb. à 127° sous 13 mm.; son *oxime* forme de beaux crist. F. à 94°. L'alcool correspondant, Éb. à 121° sous 13 mm. — *Bicyclohexène-hexanone*. L'hexanone se condense lentement en donnant une combinaison bicyclique difficilement entraînée par la vapeur d'eau, dont l'*oxime* F. à 146-148°. — *Bicyclo-méthylhexène-méthylhexanone*. La méthylhexanone se condense quantitativement par les acides halogénés. La *cétone bicyclique* Éb. à 143-144° sous 10 mm.; son *oxime* fond à 152°.

L. BOUVEAULT.

Synthèse de la pulégone en partant du citronellal ; F. TIEMANN et R. SCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 22; 25.1.97). — Les auteurs ont exposé dans une précédente communication, comment la condensation du citronellal les a conduits à un alcool isomère qu'ils ont nommé isopulégol (*Bull.*, t. 16, p. 1885). — Cet alcool leur a fourni une acétone, l'*isopulégone* qui, quoique possédant avec la pulégone naturelle les plus grandes ressemblances, en est cependant différente. De même que la pulégone naturelle, l'*isopulégone* est aussi dédoublée en acétone et méthyl-1-cyclohexanone-5. Les auteurs se sont assurés, par une comparaison soignée de leurs propriétés, que les deux méthyleyclohexanones ainsi obtenues étaient bien identiques. Le pouvoir rotatoire de celle dérivée de la pulégone est un peu plus fort que celui de l'acétone dérivée de l'*isopulégone*. L'une et l'autre fournissent une *oxime* F. à 143° et une *semicarbazone* F. à 278°. L'*isopulégol* se différencie du pulégol en ce qu'il ne se laisse pas réduire, tandis que l'autre fournit aisément du menthol. La pulégone par digestion avec une solution éthéro-alcoolique d'hydroxylamine fournit une oxime hydratée $C^{16}H^{19}AzO^2$ (Beckmann et Pleissner) fusible d'après ceux qui l'ont découverte à 175°, d'après MM. Tiemann et Schmidt à 147°. Une *oxime normale* a été obtenue par Wallach par digestion avec une solution alcaline et alcoolique d'hydroxylamine; F. d'après lui à 118-119° et volatile avec la vapeur d'eau. Les auteurs ont obtenu avec l'*isopulégone* deux oximes isomères : l'une F. à 120-121° est entraînée par la vapeur d'eau; l'autre qui n'est pas entraînée F. à 134°. On n'a pas pu obtenir d'oxime correspondant à celle de

Beckmann et Pleissner. Les auteurs avaient d'abord cru que l'oxime F. à 120-121° de l'isopulégone était identique à celle fondant à 118-119° de la pulégone; mais il n'en est rien, le mélange des deux substances possède, en effet, un point de fusion plus bas. On a reconnu par le même procédé que les deux semicarbazones étaient différentes, malgré leurs p. de fus. très voisins (pulégone 172°, isopulégone 179°). Nous renvoyons au mémoire original pour la description de la préparation de l'isopulégol et de l'isopulégone.

Transformation de l'isopulégone en pulégone. — Cette transformation ne peut être réalisée au moyen des acides étendus qui dédoublent en partie en acétone et méthylcyclohexanone, ni avec la potasse alcoolique qui la résinifie même quand elle est très étendue. On y arrive cependant en agitant pendant cinquante à soixante heures un mélange de 1 p. d'isopulégone avec 20 p. d'eau de chaux à 5 0/0 et 20 p. d'alcool. L'acétone employée Éb. à 93° sous 15 mm. et après la réaction, Éb. à 99-101° sous la même pression et fournit très aisément l'oxime hydratée F. à 147° de Beckmann et Pleissner. Elle est tout à fait identique à la pulégone naturelle sauf que son pouvoir rotatoire, de même sens, est un peu plus faible. Les auteurs faisant remarquer que les acétones cycliques à noyau pentagonal ont des points d'ébullition moins élevés que les acétones cycliques isomères à noyau hexagonal proposent de représenter l'isopulégone par le schéma :



Les agents chimiques énergiques réalisent facilement un passage au type hexagonal.

L. ROUVEAULT.

Isomérisie optique dans la série du citronellol ; E. TIEMMA et R. SCHMIDT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 33 ; 25.1.97). — Les auteurs prétendent que le citronellol est l'inverse optique du rhodinol, que le rhodinol de l'essence de pélargonium est un mélange de deux.

Pour le démontrer ils ont soumis à l'oxydation les trois alcools. Le citronellol a fourni du citronellol dont la semicarbazone

à 82°,5 et un liquide non aldéhydique fournissant une semicarbazone dont le point de fusion a pu être élevé au-dessus de 170° à la suite de plusieurs crist. et que les auteurs pensent être l'isopulégone. L'oxydation du rhodinol n'a permis d'isoler aucune aldéhyde; les auteurs ont obtenu une petite quantité d'une semicarbazone dont le point de fusion après crist. dans le benzène, est de 168°. Les auteurs pensent que ce produit est la semicarbazone de l'isopulégone gauche, dont le point de fusion est abaissé par la présence d'une certaine quantité de semicarbazone de méthylcyclohexanone provenant de sa décomposition. L'oxydation de l'alcool de l'essence de pélargonium a fourni une aldéhyde dont la semicarbazone fond à 96° et que les auteurs pensent être la semicarbazone du citronellol racémique. Il s'est formé en même temps une acétone dont la semicarbazone fond à 186° (comme l'ont en effet indiqué Barbier et Bouveault et que ces derniers ont affirmé être la semicarbazone de la menthone). Les auteurs en ont fait la semicarbazone de l'isopulégone racémique sans donner aucune preuve à l'appui. La semicarbazone de la menthone contenant 1 0/0 d'hydrogène de plus que la semicarbazone de l'isopulégone, il eût été bon que les auteurs appuient leurs hypothèses au moins sur une analyse. Les auteurs n'ont pu obtenir la semicarbazone fondant à 115-116° obtenue par Barbier et Bouveault, ils pensent aussi qu'elle constitue un mélange de la semicarbazone fondant à 96° avec celle de l'isopulégone racémique qui fondrait à 186°.

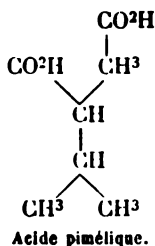
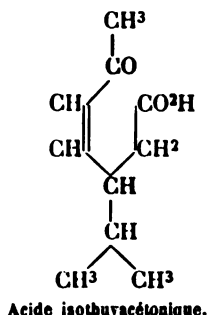
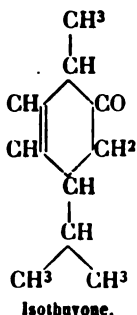
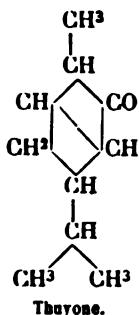
L. BOUVEAULT.

Combinaisons de la série de la thuyone; O. WALLACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 423; 8.3.97). — L'oxydation de la thuyone (tanacétone de Semmler) au moyen du permanganate de potassium fournit deux acides cétoniques, les *acides α et β -thuyacétoniques*; ces acides que Semmler considère comme saturés, étaient pour l'auteur des acides non saturés, car la distillation les décompose en donnant une acétone non saturée $C^9H^{16}O$. Semmler a appuyé son opinion de la formation d'un acide $C^9H^{14}O^4$ saturé, fondant à 141°,5, qu'il obtenait en faisant réagir l'hypobromite sur ces acides. En traitant les acides thuyacétoniques en solution dans l'alcool par l'acide chlorhydrique, l'auteur a obtenu des éthers chlorés difficiles à purifier, mais les *oximes* de ces deux acides se combinent aux acides chlorhydrique et bromhydrique. Le *chlorhydrate de l'oxime de l'acide α -thuyacétonique* F. à 128-129°, le *bromhydrate* correspondant F. à 176-177°. Cette expérience montre que l'acide α -thuyacétonique, ou possède une liaison éthylénique, ou bien contient une chaîne

fermée en donnant facilement, comme le fait l'une des deux chaînes du pinène dans sa transformation en dipentène. L'auteur a reconnu depuis que les deux acides thuyacétoniques ne se comportent pas de la même manière vis-à-vis de l'hypobromite; tandis que l'acide α fournit l'acide $C^9H^{14}O^4$ saturé, F. à 141° et découvert par Semmler, l'acide β fournit un nouvel acide isomère, F. à $113-114^\circ$, beaucoup plus soluble que son isomère et non saturé, comme le montre son action sur le permanganate et sur le brome. L'acide β -thuyacétonique, donnant naissance à un acide non saturé par oxydation, est donc bien un acide non saturé. C'est en réalité cet acide β qui, par sa décomposition, fournit la thuyacétone $C^9H^{16}O$; mais l'acide α se transforme partiellement en son isomère par la distillation, ce qui explique qu'il la fournisse également, quoique avec un plus faible rendement. Il y a donc transformation de l'acide saturé en acide β isomère non saturé; cela ne peut s'expliquer que par la rupture d'une chaîne peu stable, analogue à celle qui se réalise pendant la transformation du pinène en dipentène. La thuyacétone $C^9H^{16}O$ est transformée par les déshydratants en dihydropseudocumène; sa *semicarbazone* F. à 143° . Elle contient un groupement CH^3 à côté de son carbonyle, car, soumise à l'action de l'aldéhyde benzylique en présence de l'éthylate de sodium, elle fournit un *dérivé benzylidénique* en aig. volumineuses blanches, F. à 170° . Cette acétone est réduite en un alcool non saturé secondaire, que l'action du permanganate transforme en une *glycérine* $C^9H^{17}(OH)^3$, liquide sirupeux, bouillant à $160-165^\circ$ sous 10 millimètres. Chauffée avec de l'acide sulfurique étendu, cette glycérine perd une molécule d'eau pour donner un *oxyde non saturé* au $C^9H^{16}O$, analogue au pinol, Éb. à $160-165^\circ$. Cet oxyde se combine au brome, en fournissant un produit crist. de formule $C^9H^{15}BrO^2$ qui fond à $124,5$ dont l'étude n'est pas achevée.

Isothuyone. — L'isothuyone qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique étendu sur la thuyone est certainement une combinaison non saturée. L'oxydation manganique la transforme en un acide isomère des acides thuyacétoniques; l'*acide isothuyacétonique* qui est liquide bout à $142-143^\circ$ sous 12 millimètres et à $272-273^\circ$ presque sans décomposition à la pression ordinaire. Sa *semicarbazone* F. à 193° , tandis que celle de l'acide thuyacétonique F. à $182-183^\circ$ et celle de son isomère β à 190° . L'*oxime* de l'acide isothuyacétonique F. à 150° . L'acide isothuyacétonique, traité par l'hypobromite, fournit de l'acide pimélique (isopropylsuccinique), F. à $115-116^\circ$. La réduction de l'isothuyone fournit la *thuyomenthone* $C^{10}H^{18}O$, qui ressemble plus à la menthone qu'à son iso-

re la tétrahydrocarvone, mais qui est sûrement différente de ce et de l'autre. L'oxydation chromique la transforme en un *acide cétonique* $C^{10}H^{18}O^3$, dont la *semicarbazone* F. à $174^{\circ},5$. L'*hypobromite* transforme cet *acide cétonique* en un *acide bibaze* $C^9H^{16}O^4$, F. à $134^{\circ},5$. On trouve aussi dans un produit d'oxydation une combinaison très bien crist., fondant à 41° , de composition $C^{10}H^{18}O^3$ et qui semble une *cétolactone*. Son *oxime* à 156° . Si l'on admet pour la thuyone la formule proposée par Semmler, l'isothuyone et ses produits d'oxydation seront représentés par les formules suivantes :

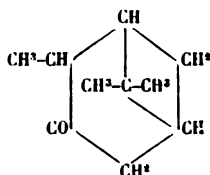


ces formules n'expliquent pas pourquoi la thuyamenthone n'est pas identique avec la tétrahydrocarvone ; l'auteur semble admettre qu'elle dérive d'une chaîne fermée différente de celle à laquelle on vient d'attacher ses deux isomères.

L. BOUVEAULT.

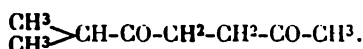
sur les *acides tanacétoniques*; F. TIEMANN et F. SEMMLER (*Monatsh. Chem. u. Phys.*, t. 30, p. 429; 8.8.97). — M. Wallach a découvert, en 1892, un isomère du camphre dans l'essence de thuya où il accompagnait la fénelone gauche; il lui a donné le nom de thuyone, et a vu que cette acétone fournissait par oxydation manganique deux *acides isomères*, les *acides α* et *β*-thuyacétoniques [*Bull.* (3), 1893, p. 1026]. A la même époque, M. Semmler découvrit le même

produit dans les essences de tanaïsie, de sauge, de vermouth aussi de thuya et lui donna le nom de tanacétone [Bull. (t. 10, p. 260)]. Les auteurs proposent de garder ce dernier parce que, disent-ils, cette acétone a été trouvée par Semmler dans plusieurs essences à la fois et a été d'abord extraite à l'état pureté de l'essence de tanaïsie. Cette acétone, qui se comporte au réfractomètre comme un corps saturé, a formé à l'oxydation manganique deux acides thuyacétoniques $C^{10}H^{16}O^3$, F. l'un à 71° et crist. en lamelles, dont l'oxime F. à 168°,5, l'autre à 78° et crist. en aig. dont l'oxime F. à 103°. Le premier acide cétonique, traité par l'hypobromite, fournit un acide saturé $C^9H^{14}O^4$, qui fond à 141°. Enfin, l'oxime de la tanacétone, F. à 51-52°, est transformée en l'acide sulfurique étendu en carvacrylamine [Bull. (3), t. 16, p. 26]. La tanacétone [Bull. (3), t. 12, p. 1312], chauffée à 280° en vase scellé, se transforme en un isomère non saturé à forte odeur de kummel, qu'on a nommé *carvotanacétone*, qui semble différent de l'*isothuyone*, obtenue par M. Wallach en soumettant la tanacétone à l'action de l'acide sulfurique étendu [Bull. (3), t. 14, p. 125]. Tout récemment (D. ch. G., t. 29, p. 542), M. Tiemann a découvert que l'acide tanacétonique, isomère de l'acide pinonique, est transformé comme lui en méthéthylheptanonolide, F. à 64°, qui a conduit M. Wagner (D. ch. G., t. 29, p. 885) à émettre l'opinion que l'acide tanacétonique était un isomère stéréochimique de l'acide pinonique, ce qui le conduisait à donner à la tanacétone la constitution :



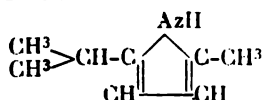
L'acide α -tanacétonique, F. à 71°,5, fournit par oxydation un acide bibasique, qui a été nommé par Semmler *acide tanacétogèdicarbonique*, F. à 141°,5 et qui est saturé. Contrairement aux premières expér., les auteurs ont trouvé que l'acide β -tanacétonique, F. à 78°, donnait un acide bibasique différent (voir le mémoire précédent), qui crist. dans l'eau et fond à 116-118° (113-114° Wallach), qu'ils nomment *acide β -tanacétogènedicarbonique*. L'acide α -tanacétogènedicarbonique, fondu avec la potasse, conduit à l'acide pimélique (isopropylsuccinique); l'acide isomère se comporte d'a-

façon. L'acide β -tanacétonique, dissous dans le carbonate de sodium, oxydé par deux atomes d'oxygène fournis par le permanganate alcalin, donne naissance à un produit neutre, à odeur d'orange, qui est entraîné par un courant de vapeur d'eau et bout à 102-106° sous 23 millimètres ; cette combinaison, qui a pour formule $C^8H^{14}O^2$, est une γ -dicétone saturée que l'auteur nomme *méthylcétone de l'acide ω -diméthyllévulique* (méthyl-2-heptanetione-3.6) :

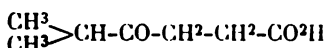


Sa *dioxime* crist. dans l'eau en prismes F. à 132°.

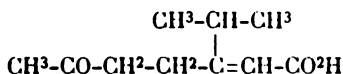
L'ammoniaque alcoolique, en tube scellé à 180°, la transforme en α -méthyl- α' -isopropylpyrrol



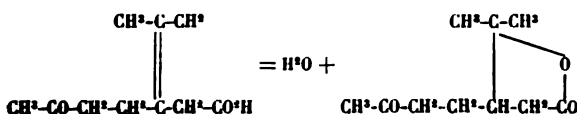
Sa constitution est établie par le fait de sa transformation en *acide ω -diméthyllévulique* (β -isobutyrylpropionique, méthyl-2-hexanone-3-oïque).



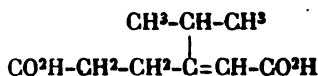
au moyen de l'hypobromite de sodium. Cet acide F. à 32° et Éb. à 145-146° sous 20 millimètres. L'acide β -tanacétogènecarbonique, traité par le permanganate de potassium, fournit directement et avec un rendement théorique cet acide β -isobutyrylpropionique. Ces diverses réactions, ajoutées à celles que nous avons déjà décrites, permettent de donner à cet *acide β -tanacétonique* la constitution :



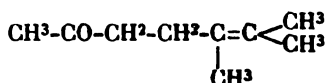
qui en fait l'*acide méthoéthyl-3-heptène-2-one-6-oïque*. Sa transformation en méthoéthylheptanonolide s'explique alors par un simple déplacement de double liaison et transformation d'un acide non saturé en lactone.



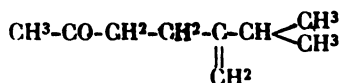
L'acide β -tanacétogènedicarbonique sera alors



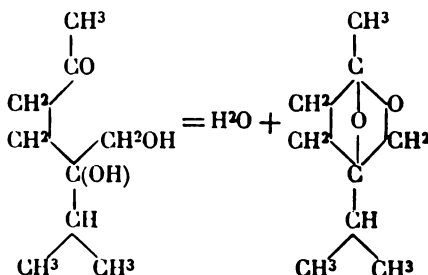
On sait qu'en soumettant l'acide β -tanacétonique à la distillation sèche, Wallach a obtenu une acétone non saturée, la *thuyacét* (méthylheptylèneacétone) $\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}$, susceptible de se déboucler les déshydratants en donnant le dihydropseudocumène. Wall lui a donné pour constitution



que les auteurs se trouvent conduits par les expériences précédentes à changer en

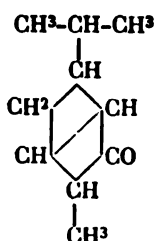


elle devient donc la *méthyl-2-méthène-8-heptanone-6*. Cette acétone oxydée par le permanganate, fournit une *acétoneglycol* qui, mise à la distillation dans le vide, se décompose brusquement perdant de l'eau et donnant une huile oxygénée qui a pu être flée par distillation dans le vide sur le potassium. Elle bout à $72\text{-}75^\circ$ sous 19 millimètres et possède une composition répondant à la formule $\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}^3$. Les auteurs représentent la constitution de ce corps qu'ils nomment *tanacétogènedioxyde* par le schéma :

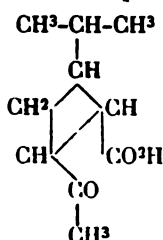


On a déjà décrit des transformations analogues d'acétone-alc-

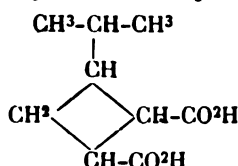
Semmler a proposé pour la tanacétone la constitution :



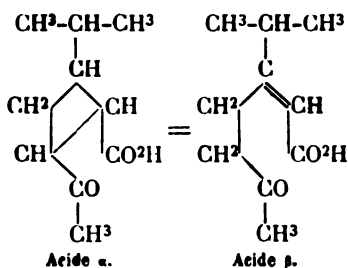
Il conduit pour l'acide α -tanacétonique à la constitution :



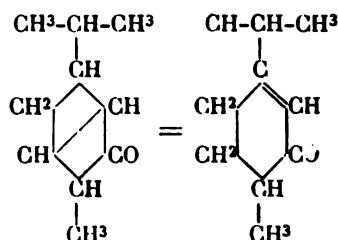
Or l'acide α -tanacétogènedicarbonique à



Les formules s'accordent avec le fait que la tanacétone et ses dérivés acides sont tous doués du pouvoir rotatoire. Cet acide α -tanacétogènedicarbonique fournit un anhydride fondant à 55° et décolorant à $171,5$ sous 16 millimètres. Quand on chauffe l'acide α -tanacétonique avec les acides minéraux, il se transforme isomérisement en acide β -tanacétonique ; la même transformation a lieu à la distillation, ce qui explique que les deux acides fournissent la thuyacétone :

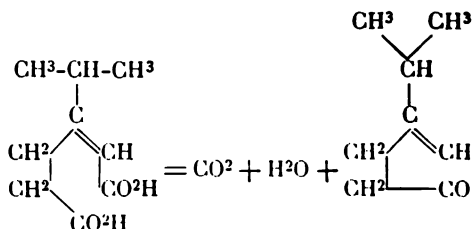


On conçoit alors la transformation de l'acide α -tanacétonique en méthoéthylheptanonolide; elle est précédée de la formation d'un isomère. La transformation de la tanacétone en carvotanacétone s'explique aussi par un mécanisme analogue :

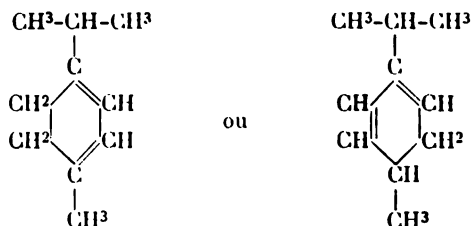


On voit, en effet, qu'elle est différente de l'isothuyone de Wallach (voir le mémoire précédent).

L'acide α -tanacétogènedicarbonique, distillé avec de la chaux sodée, donne une acétone non saturée $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$, bouillant à 89-9 sous 10 millimètres, que l'auteur nomme *tanacétophorone* et dont la formation doit être précédée de la transformation en acide β .



Cette constitution est établie par son oxydation manganique en *acide ω -diméthylévulique*. La *tanacétylamine*, obtenue par Semm dans la réduction de l'oxime, est dédoublée par l'acide chlorhydrique en chlorure d'ammonium et hydrocarbure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, qu'il appelle *tanacétène*, qui contient deux doubles liaisons; les faits qui viennent d'être exposés permettent de lui attribuer l'une des deux formules :



L. BOUVEAULT.

Sur le camphre; F. TIEMANN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 3006; 11.1.97). — *Dérivés de l'acide α -campholénique*. Le nitrile α -campholénique est obtenu par déshydratation de la camphoroxime, grâce à de nombreux procédés. L'auteur réalise cette transformation presque quantitativement grâce à l'acide sulfurique à 25 0/0. Le mélange des deux corps est chauffé à l'ébullition au réfrigérant ascendant; l'opération est terminée au bout d'un quart d'heure. Le liquide refroidi est agité à l'éther qui enlève, outre le nitrile, de l'oxime inaltérée, de l'amide α -campholénique et de la dihydrocampholénolactone. L'agitation avec l'acide sulfurique étendu enlève l'oxime et l'amide, un traitement par une lessive alcaline étendue et chaude enlève la lactone. Naegeli, qui a obtenu le premier le nitrile α -campholénique au moyen du chlorure d'acétyle, indique que l'acide chlorhydrique n'a pas d'action sur lui à 170°; mais si l'on opère avec le gaz sec et le nitrile en solution alcoolique, on obtient l'éther correspondant de l'acide campholénique et du chlorure d'ammonium; il se fait en outre un peu d'isoaminocamphre. Le nitrile α -campholénique est un liquide insoluble dans l'eau, donnant dans un tube de 10 millimètres une déviation de 7°30' à droite. Éb. à 226-227°. L'*amidoxime α -campholénique* a déjà été préparée par Goldschmidt et Zurrer; elle s'obtient en chauffant pendant plusieurs jours le nitrile en tube scellé avec une solution aqueuse d'hydroxylamine. Le liquide filtré est saturé par l'acide chlorhydrique, évaporé au bain-marie. Le résidu est repris par l'éther acétique, puis recrist. dans un mélange d'alcool et d'éther. Le *chlorhydrate d'amidoxime* fond à 181°. L'*amidoxime* peut en être extraite au moyen du carbonate de sodium, elle forme des aig. fondant à 102°.

α -Camphylamine. — L'auteur a répété la préparation de cette base déjà obtenue par Goldschmidt et Kampf (*Bull.*, t. 45, p. 839), par réduction du nitrile au moyen du sodium et de l'alcool; elle bout à 111-112° sous 25 millimètres, à 194-196° à la pression ordinaire et dans un tube de 1 décimètre donne une rotation de 6° à droite. Elle attire vivement l'acide carbonique de l'air et fixe énergiquement l'iodure de méthyle en donnant l'iodhydrate d'une base diméthylée.

L'*amide α -campholénique* découverte par Naegeli (*Bull.*, t. 44, p. 511) est très facile à purifier, à cause de sa crist. aisée. Aussi peut-on l'avoir pure sans employer le nitrile pur. Elle fond à 130°; $\alpha_D = -4,4'$ en solution alcoolique. Les acides minéraux étendus la saponifient aisément en donnant l'acide α -campholénique. L'acide α -campholénique préparé par Goldschmidt et Zurrer

contenait de la dihydrocampholénolactone. Cet acide prend aussi naissance dans la réduction du dibromocamphre au moyen de l'amalgame de sodium en solution alcoolique; c'est le corps désigné sous le nom d'oxycamphre. Cet oxycamphre s'isomérisé spontanément en un mélange d'acide α -campholénique et de dihydrocampholénolactone; cette dernière se transforme à son tour partiellement en acide β -campholénique. L'oxycamphre de Kachler et Spitzer serait donc un mélange des deux acides campholéniques et de dihydrocampholénolactone. Si l'on traite l' α -nitrile par la potasse alcoolique pendant longtemps on le transforme dans l'acide correspondant, mais il se forme en même temps une petite quantité de dihydrocampholénolactone. On obtient au contraire l'acide tout à fait pur par saponification de l'amide au moyen de la potasse alcoolique. Ce procédé étant incommode si l'on veut opérer en grand, l'auteur saponifie directement le nitrile brut. Le mélange acide obtenu contient à côté de l'acide α -campholénique de la lactone et son acide, l'acide dioxydihydrocampholénique, que le chauffage au B.-M. transformé en lactone. On ne peut séparer la lactone de l'acide par distillation, car elle se transforme partiellement en acide β -campholénique; mais on y arrive en dissolvant le mélange dans l'éther et saturant de gaz ammoniac. L'acide est transformé en sel ammoniacal qui se précipite, le lactone reste en solution dans l'éther. L'acide α -campholénique ainsi purifié, Éb. à 256°. Son sel ammoniacal, soluble dans l'eau, est ppté par les sels d'argent, de cuivre et de plomb. Le sel de calcium est sol. dans l'alcool et très peu sol. dans l'eau. L'acide α -campholénique provoque dans un tube d'un décimètre une rotation de $+9^{\circ}37'$.

Ether éthylique de l'acide α -campholénique. — Béhal ayant indiqué que l'acide α -campholénique en solution alcoolique, saturé d'acide chlorhydrique fournit des éthers de l'acide β -campholénique, l'auteur s'est procuré l'éther α en traitant le campholénate de sodium par l'iodure d'éthyle. L' α -campholénate d'éthyle est un liquide à odeur de fruit. Sa rotation pour 1 décimètre est de $10^{\circ}20'$ à droite.

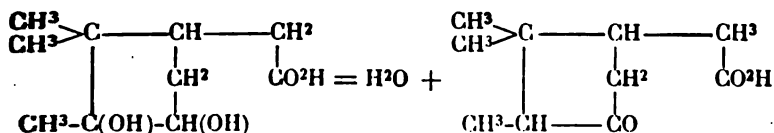
Oxydation méthodique de l'acide α -campholénique. Acide dioxydihydro- α -campholénique. Cette combinaison a été obtenue par Wallach en oxydant l'acide α -campholénique brut par le permanganate de potassium. L'auteur a opéré sur l' α -campholénate de sodium. La liqueur alcaline est traitée par l'acide sulfurique étendu puis agitée à l'éther. L'évaporation de ce dissolvant abandonne l'acide dioxydihydro- α -campholénique à l'état crist., baignant dans une eau-mère qui contient de l'acide pinonique. Les crist. sont

lavés avec du chloroforme et recrist. dans l'eau ou le chloroforme; F. à 144°, $\alpha_D = 58.2'$.

On peut retirer l'acide pinonique des eaux-mères au moyen de la semicarbazone. On obtient aussi aisément l'acide pinonique en distillant l'acide dioxidyhydro- α -campholénique crist. ou ses eaux-mères. Cette migration par dist ne doit être faite que sur 20 gr. au plus, sans quoi il se fait d'autres réactions plus complexes. Elle est représentée par l'équation :

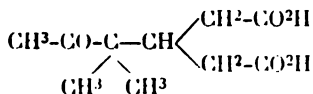


que M. Tiemann formule :



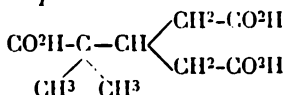
L'acide pinonique ainsi obtenu Éb. à 178-180° sous 12 mm. et crist. peu à peu; F. à 98-99°, $\alpha_D = -21.24'$, son *oxime* F. à 147°, sa *semicarbazone* à 232°. L'acide pinonique ainsi obtenu jouit donc du pouvoir rotatoire, tandis que l'acide du pinène est inactif. L'acide sulfurique concentré la transforme également en *métho-éthylheptanonolide*, mais moins rapidement. La lactone ainsi obtenue semble être active.

Acide isocétocamphorique. — Cet acide s'obtient aisément et avec un bon rendement en oxydant l'acide dioxidyhydro- α -campholénique par un mélange d'acide sulfurique et d'acide chromique. On le purifie en le faisant cristalliser à l'état de sel de cuivre. Cet acide qui a pour constitution :



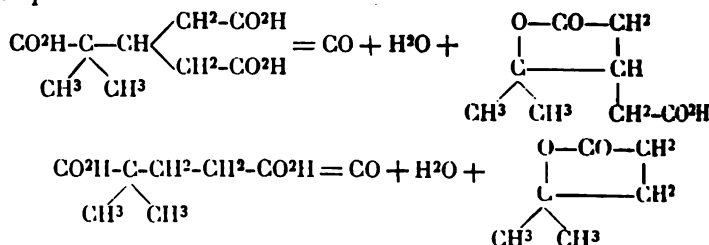
forme de grands cristaux blancs, fondant à 128-129°, très solubles dans l'eau et l'alcool, moins solubles dans l'éther acétique et surtout la ligroïne. Il est complètement inactif sur la lumière polarisée. Son *oxime* fond à 185-188°. Le *semicarbazone* fond à 187°.

Acide isocamphoronique



— Cet acide a été découvert par Kachler à côté de l'acide camphoronique dans l'oxydation nitrique du camphre. On l'obtient, dans

l'oxydation précédents, en forçant la quantité d'acide chromique; il se fait en même temps les acides térébique et terpénique. On sépare ces divers acides en précipitant les deux premiers à l'état de sels de cuivre. L'isocétocamphorate de cuivre est le moins sol. dans l'eau bouillante. L'acide isocamphoronique F. à 166-167°. Son *éther méthylique* constitue un liquide sirupeux, Éb. à 195-200° sous 36 mm. Il perd aisément 1 molécule d'eau en donnant un anhydride soluble dans le chloroforme et très avide d'eau. La constitution de l'acide isocamphoronique est établie par sa transformation en acide terpénique par chauffage avec l'acide sulfurique concentré. Pour répondre à une objection de Baeyer, prétendant que l'acide sulfurique avait provoqué une transposition moléculaire, l'auteur a répété la même opération sur l'acide diméthylglutarique, qui a été transformé partie en anhydride, partie en isocaprolactone. Les deux transformations sont absolument comparables.

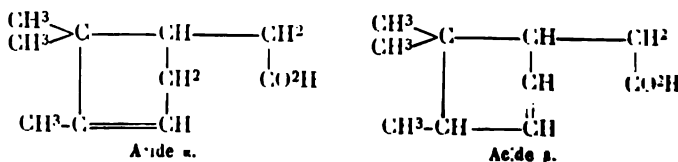


L'acide pinonique gauche est transformé par oxydation chromique en un mélange d'acide isocétocamphorique et d'acide isocamphoronique (43 0 0). Si l'introduction d'acide sulfurique est trop brusque, on obtient aussi des acides terpénique et térébique par suite de l'isomérisation de l'acide pinonique au moyen de l'acide sulfurique.

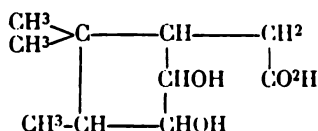
L. BOUVEAULT.

Sur le camphre (II); F. TIEMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 212; 8.2.97). — L'acide β campholénique et ses produits d'oxydation ont déjà été décrits par M. Béhal, et ensuite par M. Tiemann. Le présent mémoire a pour but de compléter les données précédemment fournies par cet auteur.

M. Tiemann représente l'isomérisie des deux acides campholéniques par les deux schémas :



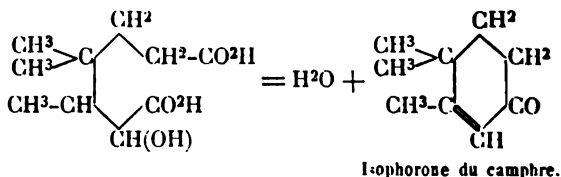
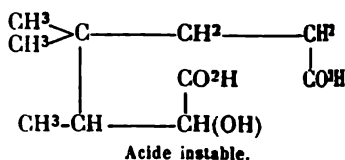
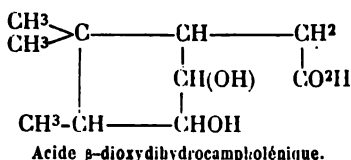
Nitrile β -campholénique. — Ce nitrile prend naissance quand on déshydrate l'oxime du camphre avec les acides forts. Peu à peu une partie de ce nitrile se transforme en isoaminocamphre ainsi qu'en β -campholénamide et dihydrocampholénolactone. L'auteur le prépare en faisant réagir sur la camphoroxime l'acide iodhydrique pur (d=1,7), soit au B.-M., soit par une courte ébullition sur feu nu. On étend d'eau, qui retient l'iodhydrate d'isoaminocamphre, et l'on agite avec l'éther. Le résidu de la distillation et le dissolvant sont traités à froid par une lessive forte de soude qui enlève la lactone et l'iode libre et, enfin, lavés à l'acide sulfurique étendu. Pour enlever une trace d'acide iodhydrique fixé, il est bon de faire bouillir avec une solution d'acétate d'argent. Ce nitrile, pur, doit être inactif, il bout vers 225°. La réduction par le sodium en solution alcoolique le transforme en une *camphylamine*, qui est inactive et bout à 196-198°. La saponification par la potasse alcoolique le transforme en l'amide correspondante, qui forme des aiguilles blanches presque insolubles dans l'eau et dans la ligroïne, très solubles dans les autres dissolvants neutres. F. à 86°. L'acide β -campholénique crist. en aig. incolores F. à 52° et Éb. à 245°. Il est inactif. L'ébullition avec les acides étendus le transforme encore plus facilement que son isomère en dihydrocampholénolactone. On obtient des éthers soit par éthérification directe, soit par traitement de l'acide α -campholénique par les alcools et l'acide chlorhydrique, ainsi que l'a montré M. Béhal. Son *sel ammoniacal*, très soluble, fond à 130°; son *sel de calcium* est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool. Son *éther éthylique* est un liquide, à odeur de fruit, bouillant à 222-225°. L'oxydation manganique de l'acide β -campholénique donne naissance à l'acide β -dioxydihydrocampholénique



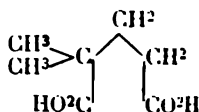
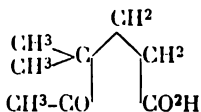
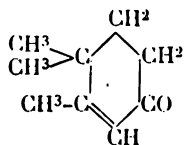
mélangé à un autre acide de la série grasse, qui est très altérable et n'a pu être obtenu pur. Quand on veut le mettre en liberté, il perd de l'eau et de l'acide carbonique en donnant une acétone, isomère de la *phorone*, que l'auteur nomme *isophorone du camphre*.

On isole le mélange acide par extraction à l'éther; le résidu de la distillation abandonne peu à peu l'acide β -dioxydihydrocampholénique à l'état crist.; on lave les crist. au chloroforme et on les

fait recrist. dans ce dissolvant bouillant qui abandonne l'acide en longues aig. blanches, F. à 146°. Cet acide est soluble dans l'eau bouillante; ses solutions aqueuses ne sont pas précipitées par le nitrate d'argent, mais bien par l'acétate de cuivre. Il se sublime à la pression ordinaire, tandis que son isomère α se transforme en acide pinonique gauche. Les eaux-mères chloroformiques ne permettent pas d'obtenir le second acide à l'état de pureté, mais si l'on y fait passer un courant de vapeur d'eau, l'isophorone provenant de sa décomposition est entraînée. L'auteur représente la formation de l'acide altérable et de l'isophorone du camphre par les schémas :



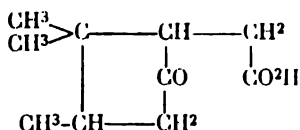
L'ouverture de la chaîne de l'acide β -dioxidyldihydrocampholénique semblera sans doute un peu étonnante, de même que la fermeture de l'acide instable (les fermentures de ce genre se font plutôt par distillation sèche des sels de chaux que par ébullition de l'acide en solution aqueuse). Néanmoins, il semble que l'acétone découverte par M. Tiemann ait bien la constitution qu'il lui assigne, car l'oxydation manganique la transforme en acide acétyldiméthylglutérique (diméthylhexanoïque) et acide diméthylglutarique.



Cette *isophorone*, dont on obtient 25 0/0 de l'acide β -campholénique, possède une odeur qui rappelle celle de la menthone; Éb. à 97-99° sous 13 mm., et 217° sous 760 mm.

La *semicarbazone* est en longues aig. fondant à 211°. L'hydroxylamine se combine à cette acétone en donnant une oxime, qui fixe elle-même une seconde molécule d'hydroxylamine, sans doute sur la seconde liaison. Ce phénomène a déjà été constaté à propos de la phorone du camphre. Cette *oxime* forme de grands crist., F. à 153°, peu sol. dans l'eau, très sol. dans les alcalis, réduisant aussitôt la liqueur de Fehling. L'oxydation de cette acétone fournit, comme nous l'avons dit, l'*acide diméthylhexanonoïque*, en rendement presque quantitatif ainsi que de l'acide carbonique; on trouve aussi une petite quantité d'acide diméthylglutarique dissymétrique F. à 85°. L'agitation de cette acétone avec le brome et la soude donne naissance à du bromoforme et à du tétrabromure de carbone; on trouve en même temps un corps bien crist. en aig. fondant à 175°, que l'auteur pense être une lactone dérivée de l'acide alcool qui prend naissance dans cette action.

Acide campholonique C¹⁰H¹⁶O³. — Cet acide acétonique, isomérique avec l'acide pinonique, se forme en petite quantité, à côté de l'acide dioxydihydro-β.-campholénique et de l'acide qui fournit l'*isocamphophorone*. Il a été isolé des résidus de cette dernière, grâce à sa combinaison avec la semicarbazide. Cette *semicarbazone* fond, après crist. dans l'alcool à 224°; l'action de l'acide sulfurique étendu, met l'acide en liberté. Il se distingue de l'acide pinonique en ce qu'il est transformé par l'acide sulfurique concentré non pas en *méthoxythylheptanonolide*, mais en une acétone à odeur de phorone. L'auteur lui attribue la constitution

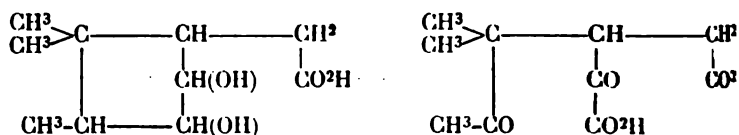


Oxydation de l'acide β-dioxydihydrocampholénique. — Cette oxydation a été effectuée au moyen de l'acide chromique et de la quantité correspondante d'acide sulfurique.

Elle donne naissance à une petite quantité d'acides volatils (acétique et isobutyrique) et fournit comme produit principal de l'acide diméthylhexanonoïque accompagné d'acide diméthylglutarique que l'on sépare au moyen de la ligroïne, dans laquelle ce dernier est presque insoluble. L'acide diméthylhexanonoïque, crist. dans l'eau en prismes fondant à 48° et Eb. à 150° sous 10 mm. Sa *semicarbazone* fond à 185°. Cet acide peut être transformé par le

brome et la soude en acide diméthylglutarique, qui forme de beaux cristaux F. à 85° (1).

Son *anhydride* Éb. à 265°, et se transforme au contact de l'aniline en *acide diméthylglutaranilique* F. à 143°, que la chaleur transforme lui-même en *diméthylglutaranile* F. à 121°. L'acide sulfurique concentré le transforme en isocarprolactone, ce qui établit sa constitution; de même que son oxydation qui fournit l'acide diméthylsuccinique F. à 142°. L'anhydride de ce dernier Éb. à 218° et se solidifie à basse température; il fournit l'acide *diméthylsuccinanilique* F. à 189° et la *diméthylsuccinanile* F. à 81° qui a déjà été obtenue par Béhal. L'obtention de ces divers acides au moyen de l'acide dioxidyhydro-β-campholéniques est expliqué à l'aide des schémas :

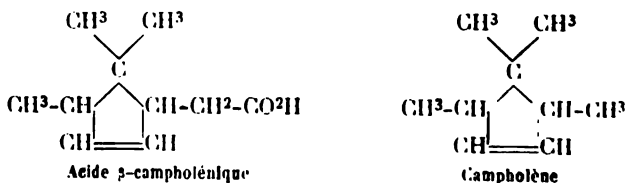


dont on peut comprendre le dédoublement en acides oxalique et méthylhexanonoïque.

Oxydation de l'acide β-campholénique par l'acide nitrique. - Cette oxydation, qui d'abord a été faite par Béhal, lui a fourni des acides isobutyrique, diméthylsuccinique et diméthylglutarique ainsi que de l'acide isocamphoronique.

L'auteur a vérifié cette formation d'acide isocamphoronique qui semble *a priori* peu concorder avec ses formules, mais dont il explique la formation, grâce à la modification préalable de l'acide β-campholénique en dihydrocampholénolactone.

Inactivité optique de l'acide β-campholénique. -- Les formules de M. Tiemann pour les deux acides campholéniques ne laissent pas prévoir que l'acide β-campholénique soit inactif; mais il faut remarquer que le campholène correspondant

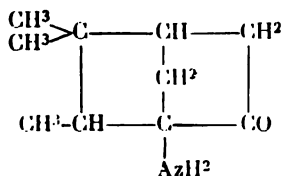


(1) Cet acide a déjà été obtenu par M. Béhal dans l'oxydation nitrique de l'acide β-campholénique.

possède une formule symétrique. L'auteur se propose de vérifier si l'inactivité de l'acide β -campholénique est intrinsèque ou bien s'il constitue une combinaison racémique. L. BOUVEAULT.

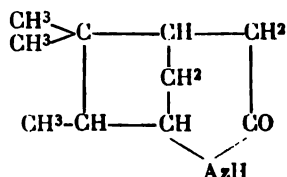
Sur le camphre (III); F. TIEMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 321; 2. 97). — *Isoaminocamphre*. — Si l'on mélange 10 parties de camphoroxime et 100 parties d'eau et qu'on ajoute peu à peu 100 parties d'acide sulfurique concentré, en évitant une trop grande élévation de température, on obtient une liqueur claire qu'on étend de trois fois son volume d'eau et qu'on agite avec l'éther pour enlever la camphoroxime inaltérée, ainsi que le nitrile campholénique qui a pris naissance. La soude précipite ensuite une base qui est l'isoaminocamphre $C^8H^{13}(AzH^2) \begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{CH}^2 \end{matrix}$. Éb. à 133-135°, sous 10 mm.,

se prenant par refroidissement en beaux prismes F. à 39°; elle possède une forte odeur de poisson. Cette base est isomérique avec l'aminocamphre de Claisen et Manassé, qui F. à 160-165° et dont le point Éb. est moins élevé. L'isoaminocamphre fournit avec l'aldéhyde benzylique un *dérivé benzylidénique* qui F. à 98°; son *dérivé benzoylé* F. à 128°. Tandis que l'aminocamphre est optiquement actif et dévie à droite, l'isoaminocamphre est inactif. Son *oxalate*, obtenu par le mélange des deux solutions éthérées, F. à 145°; son *chlorhydrate*, crist. dans un mélange d'alcool et d'éther, F. à 89°; son *chloroplatinate* et son *chloraure*, peu solubles dans l'eau, ont la composition des sels normaux. L'iodure de méthyle transforme cette base en *iodhydrate d'un dérivé diméthylé*; cet *iodhydrate* crist. après dissolution dans l'alcool et précipitation au moyen de l'éther. La *base libre* bout à 268-274° en se décomposant légèrement. L'auteur donne pour constitution à l'isoaminocamphre

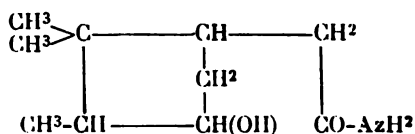


Il a constaté qu'une solution aqueuse de son chlorhydrate porté à l'ébullition abandonne peu à peu des cristaux de β -campholénamide. Si l'ébullition est prolongée, on obtient le dihydrocampholénolactoue. L'isoaminocamphre se comporte vis-à-vis du permanganate comme une combinaison saturée. La transformation de

l'isoaminocamphre en β -campholénamide se fait au moyen d'un intermédiaire, la *dihydrocampholénimide*



qui prend naissance quand on le fait bouillir à la pression ordinaire. Le liquide distillé abandonne, par refroidissement, des crist. F. à 108° et Éb. à 266°. En fixant de l'eau sur la *dihydrocampholénimide*, l'auteur pensait obtenir l'*oxydihydrocampholénamide*



mais il se forme de la β -campholénamide. On a pu cependant obtenir cet amide hydratée en abandonnant pendant plusieurs mois l'isoaminocamphre à l'action de l'humidité. Le produit dépose des crist. qu'on fait recristalliser dans l'acide acétique; F. à 184°. L'isoaminocamphre fournit une *oxime* qui F. à 165° et forme des aiguilles prismatiques, peu sol. dans l'eau, très peu sol. dans la ligroïne. Soumis à une ébullition prolongée avec l'eau, le même corps perd de l'ammoniaque et fournit la dihydrocampholénolactone, et son dérivé diméthylé fournit le même produit et de la diméthylamine avec encore plus de facilité. Son *chlorhydrate*, décomposé par la chaleur, fournit une huile B. à 230-243°, dont l'étude n'est pas encore terminée.

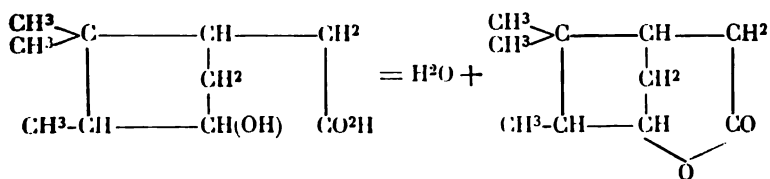
L. BOUVEAULT.

Sur le camphre (IV); F. TIEMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 404; 8, 3, 97). — *Dihydrocampholénolactone*. — Cette substance prend naissance, comme produit accessoire ou principal, à chaque fois qu'on traite la camphoroxime par un acide fort. Si on la traite par l'acide sulfurique moyennement concentré, qu'on ajoute ensuite de l'eau et qu'on fasse bouillir quelques instants, on l'obtient avec un bon rendement. La camphoroxime donne ainsi successivement le nitrile α , puis β -campholénique, qui s'hydrate en β -campholénamide. Cette dernière se condense aisément en isoaminocamphre, dont les sels chauffés avec un excès d'acide fournissent un sel ammo-

niacal et la dihydrocampholénolactone. Pour débarrasser la lactone brute des impuretés d'acides campholéniques et isoaminocamphre, on la traite par la soude étendue qui la transforme dans le sel de sodium de l'acide oxydihydrocampholénique. Ce sel de sodium peut être obtenu à l'état de pureté par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'éther; il forme de longs prismes blancs fondant à 89°. Ce sel, fondant à 89° d'une manière constante, est un *sel basique*; si on le dissout dans l'eau et qu'on sature la soude en excès par l'acide carbonique, on peut obtenir le *sel normal* qui ne fond pas sans se décomposer. On peut extraire de ces sels l'acide oxydihydrocampholénique, qui se transforme aisément en eau et dihydrocampholénolactone; il donne en même temps naissance aussi à une certaine quantité d'acide β -campholénique. On ne peut séparer ce dernier qu'au moyen de l'ammoniaque en solution étherée. La dihydrocampholénolactone est très stable et peut être distillée sans décomposition et sans donner naissance à l'acide β -campholénique. Quand elle est tout à fait pure, elle est complètement inactive. Elle bout à 139° sous 18 millimètres et à 256° à la pression ordinaire et crist. par refroidissement en crist. fondant à 30°. Elle fournit avec le chlorure de calcium desséché une combinaison crist. qui se détruit par la chaleur.

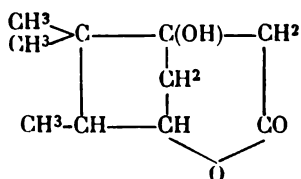
L'acide oxydihydrocampholénique, produit d'hydratation de cette lactone, est purifié par dissolution dans l'éther et précipitation par la ligroïne; F. à 105°. Le *sel ammoniacal* F. à 138°; le chauffage de ce dernier ne fournit pas d'amide, mais de l'ammoniaque, la lactone et de l'eau.

Avec les idées théoriques de l'auteur, l'acide oxydihydrocampholénique est un acide dihydroxylé

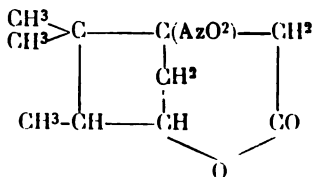


qui peut présenter la stéréoisomérisie polyméthylénique; la formation de la lactone montre que l'on a affaire à l'isomère *cis*; l'auteur pense avoir obtenu l'acide *cis-trans* correspondant en chauffant l'acide pinonique à 280° en tube scellé avec la potasse alcoolique. Ce nouvel acide se différencie de son isomère en ce qu'il se laisse distiller sans se décomposer et qu'il ne fournit pas de lactone. Cet acide oxydihydrocampholénique F. à 105° constitue un terme de

passage entre la dihydrocampholénolactone et l'acide β -campholénique auquel il donne naissance par sa distillation. Le permanganate alcalin ne l'oxyde pas à froid ; à chaud, il se fait des acides acétique, isobutyrique, oxalique et aussi du méthylisopropylcarbonyle. Sa lactone est encore plus résistante à l'oxydation manganique. Soumise, au contraire, à l'oxydation chromique, la dihydrocampholénolactone donne une *oxylactone* F. à 144° ; l'auteur avait d'abord cru qu'elle fournissait des acides isocétocamphorique, isocamphoronique et térébique, mais ils étaient dus à de l'acide α -campholénique, dont on ne savait pas encore la purifier. La β -oxydihydrocampholénolactone



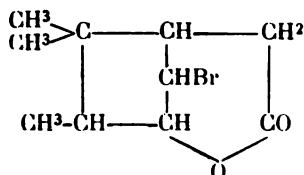
cris. dans l'eau en houppes blanches F. à 144° et bouillant à $273\text{--}275^{\circ}$. Les lessives alcalines la dissolvent en donnant le sel d'un acide très instable fondant à 91° et variant suivant la manière de chauffer. Son oxydation ne donne naissance qu'à des acides acétique et isobutyrique. L'oxylactone F. à 144° , se dissout dans l'acide nitrique concentré ($d = 1,27$) ; en précipitant par l'eau, on obtient la *nitrodihydrocampholénolactone*, F. à 175° :



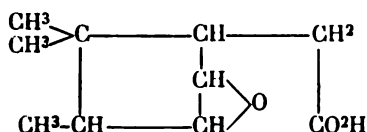
Cette substance, d'abord obtenue par Kachler et Spitzer à l'aide de l'acide campholénique brut, a été ensuite étudiée par Béhal et Blaise (*C. R.*, t. **121**, p. 258), qui ont reconnu sa constitution lactonique ; ils ont obtenu également un composé nitrosé intermédiaire coloré en bleu qui fond à $134,5^{\circ}$. L'auteur a vérifié après eux que ce dérivé nitré était réduit en le composé aminé correspondant qui fond à 250° .

Action du brome sur les acides campholéniques. — Le brome ne donne pas de dérivé bromé net avec l'acide α -campholénique ;

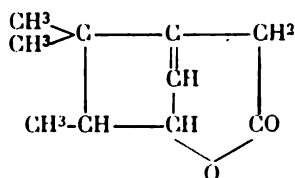
il se combine, au contraire, à son isomère β en solution chloroformique et fournit avec dégagement d'acide bromhydrique une bromolactone



F. à 146°. Si cette dernière est traitée par la potasse concentrée, elle se transforme dans le sel de potassium d'un acide exempt de brome, l'acide *campholén oxydique*

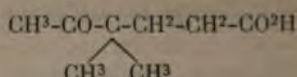


Cet acide, qui se forme avec un rendement de 60 0/0 à partir de l'acide β -campholénique, crist. dans un mélange de chloroforme et de ligroïne en aig. groupées concentriquement F. à 128-129°. Son sel ammoniacal précipite les solutions d'acétates de cuivre, de plomb et de mercure, ainsi que le chlorure de zinc. Quand on soumet cet acide à la distillation et si on le fait bouillir longtemps avec un acide minéral, il perd de l'eau et donne une lactone bouillant à 160-161° sous 28 millimètres que l'auteur nomme la dihydrocampholénolactone et qu'il représente par le schéma :



Elle abandonne des cristaux fondant à 32-34°. Cette lactone est identique avec celle obtenue par Béhal et Blaise (*loc. cit.*), qui enlevèrent l'acide nitreux à la *nitrosohydrocampholénolactone* en la traitant par la potasse. Ces deux auteurs l'ont transformée en un acide $C^{10}H^{16}O^3$, fondant à 126-128°, que l'auteur a reconnu être identique à l'acide qu'il a appelé *campholén oxydique* (voir plus haut). L'oxydation chromique de cet acide campholén oxydique

fournit avec un bon rendement l'acide diméthyl-3-hexanone-2-oïque



F. à 48°, après purification à l'aide de la semicarbazone, F. à 186-187°.

L. BOUVEAULT.

Camphoroxime (1^{re} partie). — Conversion de la camphoroxime en méthylcamphorimine et en camphénylnitramine; O. FORSTER (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 191; 2.97). — La camphoroxime, chauffée en tubes scellés à 100° avec de l'iodure de méthyle, donne l'iodhydrate de méthylcamphorimine que l'auteur a identifié avec le dérivé méthylé du produit obtenu par la méthode de Mahla et Tiemann, traitement de la camphoroxime par l'acide nitreux.

Méthylcamphorimine C^8H^{14} $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}=\text{Az-CH}_3 \end{array}$. — Liquide huileux,

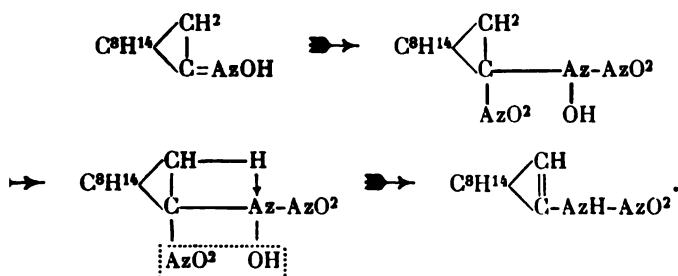
limpide, peu coloré; ébull. 203° sous 757^{mm}; $D_{22,75} = 0,9226$; $[\alpha]_D = -23°,6$. Cette base a une odeur de pipéridine, fume en présence d'HCl; elle est entraînable par la vapeur d'eau; bouillie avec l'eau, elle développe l'odeur de camphre et d'ammoniaque; la vapeur est inflammable. La méthylcamphorimine ne réduit pas la liqueur de Fehling, ni la solution ammoniacale d'argent; AzOH dilué et le permanganate en solution acide n'ont pas d'action, mais ce dernier corps est réduit en solution neutre.

Une solution de camphorimine dans une liqueur alcoolique d'acide oxalique donne à froid, au bout de quelques jours et plus rapidement au B.-M. en présence d'HCl, une production d'une certaine quantité de camphre.

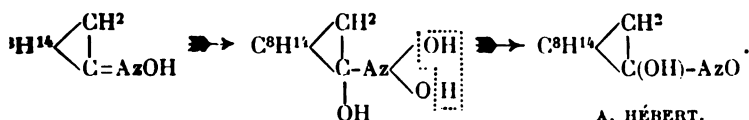
Le chlorhydrate de méthylcamphorimine est sol. d. l'alcool, d. l'eau, d'où il cristallise en aiguilles colorées; F. 270° en se décomposant. L'iodhydrate est sol. d. l'eau et l'alcool; crist. en aiguilles colorées; F. 285° en se décomposant. Le chloroplatinate est sol. d. l'alcool absolu; aiguilles jaune pâle; F. 249°,5 en se décomposant. Le méthyliodhydrate cristallise en feuillets nacrés d'un mélange d'éther et de chloroforme et en tables carrées d'un mélange de benzène et d'alcool absolu; F. 231-232°. D'autres sels moins importants ont encore été étudiés par l'auteur.

Action de l'acide nitrique sur la camphoroxime. — La camphoroxime, traitée pendant quelques minutes par AzO^3H dilué, donne presque exclusivement de la camphénylnitramine $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}^2$; on obtient aussi ce corps par l'action du peroxyde d'azote sur la cam-

boroxime. Il fond à 44°, donne la réaction de Liebermann et se dissout dans la potasse alcoolique; il a été identifié à la camphényl-triamine obtenue en faisant réagir l'acide nitreux sur la camphoroxime. La production du corps étudié peut s'expliquer ainsi :



Action du permanganate de potassium sur la camphoroxime. — Une solution acide de permanganate agissant sur la camphoroxime donne naissance à un produit très instable produisant du camphre au traitement avec les alcalis; il paraît se faire un dérivé nitrosé, sol. d. l'alcool et l'ac. acétique, se colorant rapidement à l'air. La formation de ce dérivé s'expliquerait ainsi :



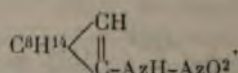
A. HÉBERT.

Sur quelques produits dérivés des oximes du camphre et de la fénelone; F. MAHLA et F. TIEMANN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2807; 1.1.97). — L'un des auteurs a déjà publié des expériences sur l'action de l'acide nitreux sur la camphoroxime (*Bull.*, t. 14, p. 929); ces résultats sont complétés par ce qui suit, afin de répondre à une récente publication de A. Angeli et E. Rimini (*Bull.* t. 8, p. 158 t p. 164).

Nitrate de camphorimine. — Ce sel se précipite à l'état solide quand on fait réagir l'acide nitreux sur le camphoroxime en solution éthérée; il est sol. dans l'eau; on le purifie aisément en le dissolvant dans l'alcool et le précipitant par l'éther; F. à 158-159°. Les alcalis et l'ammoniaque précipitent en solutions aqueuses la *camphorimine* $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{AzH}$. Cette base F. à 95° en se décomposant en partie; elle se sublime dès la température ordinaire, l'ébullition avec une solution de bisulfate, la dédouble en ammoniaque et en camphre. Le *chlorhydrate* a été obtenu en saturant d'acide chlor-

hydrique une solution étherée de la base. Il forme de longues aig. qui se subliment sans fondre. Le *chloroaurate* peu soluble, a pour composition $C^{10}H^{17}Az.HCl.AuCl^3$. La base en solution étherée fournit un iodométhylate cristallin, que les alcalis décomposent en formant la *méthylcamphorimine* huileuse. Soumise à la distillation dans le vide, la *camphorimine* Éb. à 104° sous 17 mm., avec décomposition partielle et formation d'un nitrile qui n'a pas encore été étudié. Elle se décompose aisément en ammoniacque et en camphre sous l'action de l'acide iodhydrique. Si l'on maintient longtemps à l'Éb. le chlorhydrate de camphorimine, il se forme une substance fondant aux environs de 100° , de propriétés faiblement basiques et qui possède la composition d'une hydrobenzamide de l'aldéhyde campholénique $C^{30}H^{46}Az^2$; on a pu en préparer le *chloroaurate* $C^{30}H^{46}Az^2Cl.AuCl^3$.

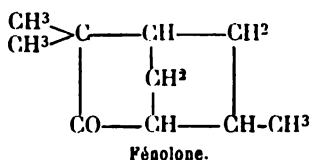
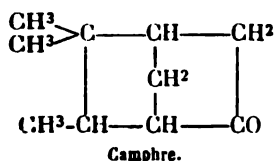
Camphénylnitramine. — La sol. étherée qui a laissé déposer les cristaux de nitrate de camphorimine abandonne par évaporation une huile qui fournit des cristaux F. à 43° , insolubles dans l'eau, sol. dans les dissolvants neutres et qui constituent la *camphénylnitramine* $C^{10}H^{16}Az^2O^2$ auquel l'auteur assigne la constitution



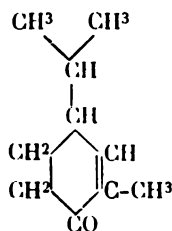
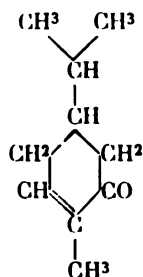
Cette substance se dissout dans les alcalis : chauffée avec la potasse alcoolique, elle fournit un *sel de potassium* crist. Ce sel fait explosion quand on le chauffe à sec. Il est blanc, fournit une sol. incolore et se dissocie par un excès d'eau, surtout à chaud; il réduit immédiatement le permanganate alcalin, indice d'une double liaison. Il se transforme alors intégralement en acide camphorique. Si l'on fait bouillir la camphénylnitramine quelque temps au réfrigérant ascendant avec de l'ammoniaque aqueuse, elle fournit la camphorimine qui a pu être transformé dans son nitrate caractéristique. La *camphénylnitramine* est la substance désignée par Angeli et Rimini sous le nom de pernitrosocamphre. Il semblerait qu'elle doit aisément prendre naissance par déshydratation du nitrate de camphorimine, mais cette réaction n'a pas lieu.

Action de l'acide nitreux sur la fenolonoxime. — Les auteurs ont trouvé que la fenolonoxime F. à 163° , tandis que Wallach indique 148° . Traitée par l'acide nitreux, elle fournit le *nitrate de fenolonimine* qui se dépose de la solution étherée et la *fenolonimitrimine* qui reste en solution. Le *nitrate de fenolonimine* fond à

152°, la *fenolonenitrimine* à 58°. Elle se différencie de la camphénylnitramine en ce qu'elle ne donne pas de sel avec la potasse alcoolique, elle doit sans doute contenir le groupe $-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}=\text{Az}-\text{AzO}^2$, tandis que le camphénylnitramine contient le groupement $-\overset{\overset{||}{\text{C}}}{\text{C}}-\text{AzH}-\text{AzO}^2$. L'acide iodhydrique régénère la fenolone. Angeli et Rimini en traitant par l'acide sulfurique concentré la *camphénylnitramine* (pernitrosocamphre) et la *fenolonenitrimine* ont obtenu un isomère de camphre, l'*isocamphre* qui est identique dans les deux cas et qui fournit à l'oxydation un acide isopropylglutarique qu'ils pensent être le dérivé α de l'acide succinique. Les formules qui ont été proposées par M. Tiemann pour le camphre et la fenolone



tendent à faire croire qu'ils fournissent deux isocamphres distincts



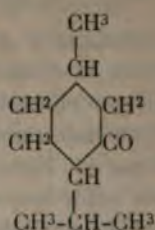
dont le premier fournirait de l'acide β -isopropylglutarique et le second de l'acide α -isopropylglutarique. L'acide β -isopropylglutarique a été obtenu par réduction de l'acide terpénylique; il fond à 99-100° (Schryver); l'acide obtenu par Angeli et Rimini fond à 96° (1).

L. BOUVEAULT.

(1) L'acide α -isopropylglutarique vient d'être obtenu synthétiquement par Perkin (*Bull.*, t. 18, p. 107), il le décrit comme fondant à 94-95°; il semble donc y avoir beaucoup plus de chances pour que ce soit lui qui soit identique avec l'acide d'Angeli et Rimini.

L. BOUVEAULT.

Recherches dans la série du camphre; le menthol et la réduction de la menthone; E. BECKMANN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 14; 1.97). — La menthone



possède deux atomes de carbone asymétriques; elle peut donc exister sous deux modifications racémiques (cis et cis-trans), et par suite sous deux modifications droites et deux gauches à pouvoirs rotatoires égaux (deux à deux) et de signes contraires. Quant au menthol, il possède un troisième atome de carbone asymétrique, il peut donc exister quatre menthols racémiques, quatre isomères droits et quatre gauches. On connaît actuellement deux menthones: 1° La menthone gauche provenant de l'oxydation du menthol naturel qui est gauche ($\alpha_D = -49^\circ, 3$). Cette menthone a un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -28^\circ, 46$; 2° Une menthone droite $\alpha_D = 27^\circ, 5$, obtenue par inversion au moyen de l'acide sulfurique de l'oxime de la menthone précédente. Malgré la presque égalité de leurs deux pouvoirs rotatoires, ces deux menthones ne constituent pas deux inverses optiques, comme le montrera la suite de ce travail; elles semblent, au contraire, se rattacher à deux racémiques différents. L'auteur a réduit ces deux menthones dans des circonstances variées, mais toujours à l'aide de sodium; tantôt il fait réagir le métal sans dissolvant à chaud ou à froid, tantôt il emploie un dissolvant tel que le benzène ou l'éther qui est sans action sur le sodium, tantôt il emploie l'alcool qui fournit de l'hydrogène et il l'emploie tantôt absolu et tantôt aqueux. Malgré la grande variété de ces expériences, que l'on se serve de menthone droite ou de menthone gauche, on obtient toujours un menthol gauche, de pouvoir rotatoire plus faible que celui du menthol naturel variant de $\alpha_D = -2^\circ$ à $\alpha_D = -35^\circ$. La réduction se fait le plus aisément avec le sodium et l'alcool absolu; elle ne donne naissance qu'à du menthol; si l'on emploie un dissolvant qui ne réagisse pas sur le sodium, on obtient une petite quantité d'une *pincone* qui cristallise dans l'alcool en cristaux tabulaires rectangulaires, F. à 94° . Dans toutes ses exp., l'auteur a besoin de séparer le menthol formé de la menthone

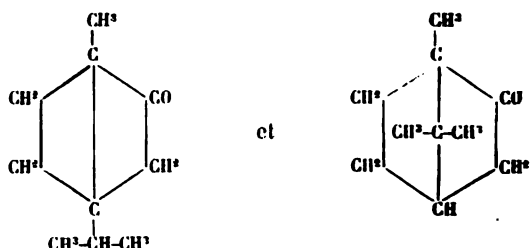
naltérée; il y arrive en transformant cette dernière en oxime au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine et de bicarbonate de sodium et, agitant la solution éthérée du mélange avec de l'acide sulfurique étendu. Le menthol naturel est, d'après l'auteur, caractérisé non seulement par son point de fusion 43° et son pouvoir rotatoire $-49^{\circ},3$, mais aussi par son *benzoate* qui est cristallisé, fond à $54^{\circ},5$ et a pour pouvoir rotatoire $\alpha_D = -90^{\circ},72$. L'auteur le prépare en chauffant pendant deux à trois heures à $160-170^{\circ}$ un mélange de menthol et d'anhydride benzoïque. On enlève l'excès d'anhydride, soit par digestion à chaud avec du carbonate de sodium, soit en ajoutant à sa solution dans l'alcool absolu un peu d'éthylate de sodium; il se fait alors un peu de benzoate d'éthyle. On enlève ensuite les substances volatiles par évaporation au B.-M. L'auteur a également préparé l'anhydride stéarique par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le stéarate de sodium du commerce, en suspension dans le benzène, et en a fait le *stéarate de menthyle* (fond à 39°). Les divers menthols obtenus dans la réduction des deux menthones droite et gauche, possèdent des pouvoirs rotatoires voisins et des points d'ébullition identiques. Ils ne fondent pas nettement (de 34 à 41°), ils ne semblent, par suite, pas homogènes. L'auteur les a alors transformés en *benzoates*, il a obtenu le benzoate crist. du menthol naturel et un benzoate liquide d'où l'on a régénéré un nouveau menthol solide que l'auteur nomme isomenthol. Cet isomenthol fond à $78-81^{\circ}$; $\alpha_D = 2^{\circ},03$; il n'est pas nul, cependant, et l'activité du corps n'est pas due à une impureté, comme le montre la forte activité de la menthone qui en dérive.

Soumis à l'oxydation chromique, il fournit une menthone *droite*, dont le pouvoir rotatoire est compris entre $30^{\circ},2$ et $35^{\circ},4$, notablement plus fort que celui de la menthone droite, obtenue par l'acide sulfurique, qui n'est que $28^{\circ},14$. L'auteur a pu obtenir un troisième menthol, isomère et inactif, en dédoublant le dérivé carbanilidé, provenant de l'action de l'isocyanate de phényle sur le menthol. Ce nouveau menthol inactif fond à $49-51^{\circ}$.

L. BOUVEAULT.

Recherches dans la série du camphre; bornéol et réduction du camphre; E. BECKMANN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 315; 1.97). — Tandis que la menthone peut exister sous deux modifications racémiques, ce qui s'explique par l'existence de ses deux atomes de carbone asymétriques, le camphre ne possède que deux formes dont les propriétés physiques et chimiques sont identiques, et les propriétés optiques égales et de signe contraire. Ce fait tend à

faire croire que le camphre ne possède qu'un seul atome de carbone asymétrique, ou tout au moins une formule du genre de celle de Bredt qui, tout en possédant deux atomes asymétriques, ne permettent cependant de concevoir que deux isomères, images géométriques l'un de l'autre :



Au contraire, le bornéol, produit de réduction du camphre, possède un atome asymétrique de plus, il doit donc pouvoir exister sous deux formes racémiques, deux formes droites et deux formes gauches. On sait, en effet, que la réduction du camphre donne naissance à deux bornéols différents; Montgolfier, Haller et Baubigny ont obtenu, à côté du bornéol ordinaire ou bornéol stable, une forme instable ou isobornéol; les deux formes donnent l'une et l'autre du camphre par oxydation. On a pu séparer l'un de l'autre, le bornéol et l'isobornéol, et on a reconnu que le camphre droit $\alpha_D = 44,2$ fournit :

Le bornéol droit.....	{ $\alpha_D = 38^\circ$ (dans le toluène)
	{ $\alpha_D = 37$ (dans l'alcool)
L'isobornéol gauche.....	{ $\alpha_D = -19^\circ$ (dans le toluène)
	{ $\alpha_D = -33$ (dans l'alcool)

tandis que le camphre gauche $\alpha_D = 44,22$, donne :

Le bornéol gauche.....	{ $\alpha_D = -38^\circ$ (dans le toluène)
	{ $\alpha_D = -37$ (dans l'alcool)
L'isobornéol droit.....	{ $\alpha_D = 19^\circ$ (dans le toluène)
	{ $\alpha_D = 33$ (dans l'alcool)

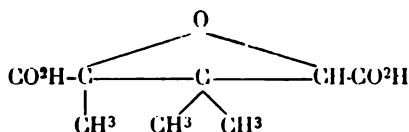
L'auteur s'est servi de ces pouvoirs rotatoires, qui sont connus pour étudier les proportions des deux bornéols qui prennent naissance dans la réduction du camphre en des conditions variées. Il obtenu en réduisant le camphre au moyen de sodium : 1° en solution alcoolique 16,6 0/0 d'isobornéol; 2° en solution amylique 19 0/0; 3° en solution phénolique, 20 0/0; 4° dans le toluène bouillant, dissolvant sans action sur le sodium, 47,3 0/0 d'isobornéol.

5° dans le toluène froid, 45,7 et 46 0/0 ; 6° dans l'éther de pétrole froid, 43,1 0/0 ; 7° dans l'éther, 42,7 0/0.

Isobornéol de Bertram et Valbaum. — Bertram et Valbaum ont fixé l'acide acétique sur le camphène en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique, ils ont obtenu un éther acétique dont la saponification leur a fourni de l'isobornéol, mais cet isobornéol est inactif. L'auteur pense qu'il constitue la modification racémique, combinaison des deux isobornéols actifs.

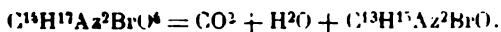
L. BOUVEAULT.

Sur les produits d'oxydation de l'acide camphorique ; L. BALBIANO (*D. ch. G.*, t. 30, p. 289 ; 2.97) — Le produit principal de l'oxydation de l'acide camphorique par le permanganate est un acide $C^8H^{12}O^5$ dont Tiemann (*D. ch. G.*, t. 29, p. 3006) fait un acide α -cétonique. L'auteur pense, au contraire, que ce composé ne contient pas de groupement carbonyle, mais un groupement d'oxyde de β -glycol représenté par le schéma

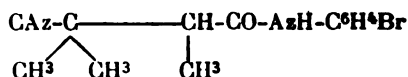


A l'appui de son dire, Tiemann apporte les faits suivants : il a obtenu un acide oximé déliquescent et, avec la phénylhydrazine-*p.*-bromée, un *acide hydrazone*, F. à 161-162° ; enfin, l'acide $C^8H^{12}O^5$, chauffé à 170-220°, se décompose en perdant de l'oxyde de carbone et de l'eau, et donnant l'anhydride triméthylsuccinique.

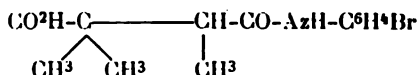
En faisant réagir, après Tiemann, l'acide $C^8H^{12}O^5$ sur la *p.*-bromophénylhydrazine, l'auteur a obtenu un produit d'addition qui élimine ensuite 1 molécule d'eau, mais le nouveau produit ne peut être considéré comme une hydrazone car, sous l'influence des hydrolysants les plus énergiques, il ne peut plus perdre sa bromophénylhydrazine. Pour savoir comment, dans ces conditions se comporterait un acide α -cétonique, l'auteur a répété l'expérience avec l'acide pyruvique. Il a obtenu très aisément une *hydrazone*, cristallisée en aig. jaunes, F. à 182°. Cette dernière, chauffée avec l'acide chlorhydrique concentré, se résinifie, mais on peut néanmoins extraire de la solution acide la *p.*-bromophénylhydrazine. Le produit de condensation de l'acide $C^8H^{12}O^5$ avec la *p.*-bromophénylhydrazine, chauffé à 150-160°, perd de l'eau et de l'acide carbonique. Si l'on fait la décomposition dans le vide, il distille à 220-225°, sous 17 millimètres, une huile qui crist. peu à peu et qui prend naissance suivant l'équation



Le nouveau produit forme de beaux prismes incolores, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, très solubles à chaud. Il constitue la *p.-bromanilide de l'acide méthyl-2-diméthyl-3-cyanopropionique*

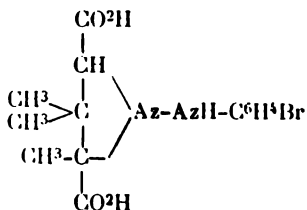
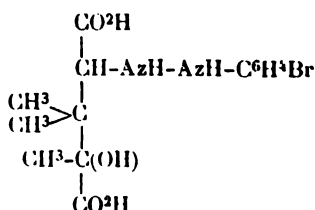
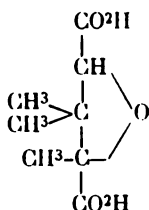


Ce produit est, en effet, dédoublé par l'acide chlorhydrique 110-120° en acide triméthylsuccinique et *p.-bromaniline* qui a été caractérisée par le p. de fus. de son *oxalate*. L'aminonitrique provenant de la saponification du groupe CAz a aussi été mise en évidence. L'acide triméthylsuccinique a été caractérisé par son point de fusion 141-142°, par la composition de son *sel de calcium* $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$, peu soluble dans l'eau, par son *acide anilique* fondant à 133-135°. L'acide monobasique

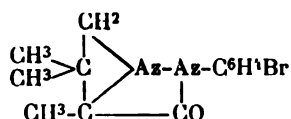


a été obtenu en saponifiant son nitrile par la quantité de potasse rigoureusement nécessaire; il crist. dans un mélange de pétrole et d'acétate d'éthyle en petites aig. fondant à 125-126°.

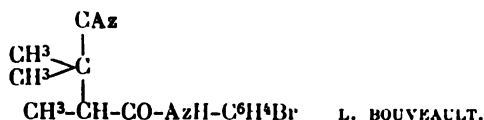
L'auteur a constaté de plus, contrairement à la constitution α -cétonique que Tiemann donne à l'acide $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$, qu'il n'est pas réduit par l'amalgame de sodium, que ses éthers ne réagissent pas sur l'hydroxylamine, ni sur la *p.-bromophénylhydrazine*. L'auteur explique les transformations qu'il a opérées au moyen des schémas



Ce dernier perd $\text{H}^2\text{O} + \text{CO}^2$ en donnant



qui subit la transposition donnant :



Sur le pinène ; F. TIEMANN et F. SEMMLER (*D. ch. G.*, t. 29, p. 3027 ; 11.1.97). — Ce mémoire est exclusivement théorique ; il vise à établir que les expériences de M. von Baeyer confirment les résultats déjà trouvés par M. Tiemann et complètent les preuves à l'appui des diverses formules proposées par lui pour le pinène et le camphre. Les auteurs ne tiennent compte en réalité que du seul acide pinoylformique, découvert par M. Baeyer ; ils lui assignent la formule d'un acide β -cétonique qui est en contradiction flagrante avec ses propriétés, et gardent un silence complet sur les autres produits très intéressants découverts par M. Baeyer (acides pinique, norpinique, etc.).

L. BOUVEAULT.

Recherches sur les terpènes ; dérivés halogénés du camphre et leurs propriétés ; J. E. MARSH et J. A. GARDNER (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 285 ; 15.4.97). — PCl^3 et Br (3 mol.) réag. simultan. sur une sol. chlorof. de camphre en donnant du *bromhydrate de tribromocamphène* $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Br}^4$ sous 2 modif. ; la 1^{re}, α , crist. en tables f. à 168° ; $(\alpha)_D = +90^\circ,3$ en sol. dans CHCl^3 ; la 2^e, β , crist. en lamelles f. à $143\text{--}144^\circ$; $(\alpha)_D = +7^\circ,6$ en sol. dans CHCl^3 . — Avec le bornéol, on n'obtient que la modif. α . Le térébenthène droit se transf. dans les mêmes cond. en un comp. $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Br}^6$, qui crist. en aig. f. à 150° , sol. dans l'alco. — En chauffant le bromhydrate de tribromocamphène α ou β avec CH^3ONa , on obtient du *tribromocamphène* $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{Br}^3$ en aig. f. à $75\text{--}76^\circ$, sol. dans CHCl^3 , etc. ; $(\alpha)_D = +32^\circ,5$. Il ne fixe pas Br et ne décol. pas KMnO^4 . — L'action de PCl^5 sur le camphre donne naissance à un mél. de *chlorhydrate d' α -chlorocamphène* $\text{C}^{10}\text{H}^{16}\text{Cl}^2$ [tables f. à 165° , $(\alpha)_D = -27^\circ,7$] et de *chlorhydrate de β -chlorocamphène* [masse crist. sol. dans la ligroïne ; $(\alpha)_D = -13^\circ,6$]. — En traitant ces 2 comp. par Zn et $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$,

SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. XVIII, 1897. — Trav. étrang.

59

on obtient un *chlorocamphène* $C^{10}H^{15}Cl$, solide, $V = 201-202^\circ$, $(\alpha)_D = -29$ à -31° . H^2SO_4 conc. dissout ce chlorocamphène et le transf. en *camphénol* $C^{10}H^{15}.OH$, liq. incolore; $V = 230^\circ$, $d_{18} = 0,9347$, insol. dans H^2O , sol. dans les ac. minéraux; att. par Br , par Na , par CH^3COCl et C^6H^5COCl à chaud. Les comp. solides ont été déterminés cristallogr.

P. FREUNDLER.

Composition de l'essence de feuilles de bucco; Z. KONDAKOW (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 433; 21.12.96). — Cette essence a déjà été étudiée par Spica, Fluckiger, Shimoyama, etc. Tous ces auteurs se sont occupés exclusivement de son stéaroptène, le *diosphénol*, que Fluckiger et Shimoyama (*Arch. d. Pharm.*, 1881, 224, et 1888, 403) s'accordent à considérer comme un aldéhyde phénol. Il donne, en effet, avec le chlorure ferrique une coloration verte, dégage de l'hydrogène au contact du sodium et fournit des éthers méthylique, éthylique et acétique; ils lui donnent la formule $C^{10}H^{16}O^2$. Ce corps réduit la liqueur de Fehling et la solution ammoniacale de nitrate d'argent; le permanganate alcalin le transforme dans l'acide correspondant, l'*acide diolique* $C^{10}H^{16}O^3$. L'essence étudiée par l'auteur provient partie de la maison Schimmel, partie du traitement de feuilles de *borosma betulina* et de *borosma serratifolia*. On l'extrait de ces dernières par épuisement répété au pétrole léger. Le résidu du pétrole, Éb. de 80 à 190° sous 14 mm., et laisse un faible résidu. L'huile ainsi obtenue possède une odeur de menthe poivrée et une couleur d'un jaune clair. Fluckiger en a isolé le diosphénol par traitement avec les alcalis; l'auteur a préféré la soumettre à la distillation fractionnée sous une pression de 15 millimètres. Il a isolé des fractions 70-90°, 90-100°, 100-115°, 115-120°, 120-125°. La dernière fraction se prend presque complètement en une masse cristalline de diosphénol; la fraction 115-120° en abandonne aussi beaucoup par refroidissement à -20° . L'huile a été ainsi séparée en un produit liquide, Éb. de 70 à 115° et le diosphénol. Ce dernier, bien pressé et recrist. dans l'alcool, de beaux crist. possédant une faible odeur de thymol. F. à 82° , Éb. à 112° sous 14 mm.; à 232° 750 mm. Il est très sol. dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, peu sol. dans l'eau. Il recolore la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux et possède les caractères des aldéhydes. Son *hydrazone*, assez altérable, n'a pu être obtenue tout à fait pure. Son *oxime*, qui n'a pu être obtenu par Shimoyama, forme des lamelles hexagonales, fondant à 156° , dont la composition confirme la formule $C^{10}H^{16}O^2$. — *Eleoptène*. L'essence, débarrassée du diosphénol, se divise assez nette-

ment en deux portions, l'une Éb. à 174-180°, l'autre à 207-209°. La portion 207-209° se comporte comme une acétone et possède une odeur de menthe. Son *oxime* bout à 130-133° sous 12 mm. et n'a pu être autrement caractérisée. La portion 174-180° semble posséder la composition $C^{10}H^{18}$.

L. BOUVEAULT.

Dérivés de la maclurine (2° partie); **A. G. PERKIN** (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 186; 2.97). — L'acétylation directe de certaines matières colorantes jaunes naturelles étant très difficile, l'auteur a essayé d'acétyler leurs combinaisons avec le diazobenzène. Il a obtenu avec la maclurine azobenzène un *dérivé triacétylé*



F. 240-243° en se décomposant, sol. dans l'acide acétique. Comme la maclurine renferme un noyau phloroglucique, l'auteur a essayé d'acétyler la phloroglucine azobenzène et a obtenu un *dérivé mono-acétylé* $C^6H^3O^3(C^2H^3O)(Az^2C^6H^5)^2$ **F 222-223°** en se déc. Ces résultats montrent que dans la maclurine il y a 5 OH et 3 seulement dans son dérivé diazobenzénique. Les deux fonctions phénoliques en ortho par rapport aux groupements $Az = AzC^6H^5$ ayant pris la forme cétonique.

A. VALEUR.

Alcaloïdes de l'aconit (14° partie); **pseudoaconitine**; **Wynndham R. DUNSTAN** et **Francis H. CARR** (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 350; 3.97). — La pseudoaconitine extraite de l'aconitum ferox fond à 204° en dégageant de l'acide acétique; elle est sol. dans les solvants organ., peu sol. dans l'eau. En sol. alcoolique, à 15°, $\alpha_D = +18^{\circ}36'$.

Sels de pseudoaconitine. — Le *chlorhydrate* $C^{36}H^{49}AzO^{12}.HCl$ n'a pu être obtenu à l'état cristallisé. Le *bromhydrate* crist. avec $2H^2O$. **F. 191°**. $\alpha_D = -19^{\circ},30'$ (en sol. aq. à 15°). L'*iodhydrate* est amorphe; le *nitrate* crist. avec $3H^2O$. La pseudoaconitine fournit, par l'hydrolyse de la vératrylpseudoaconine, de l'acide acétique. La *vératrylpseudoaconine* $C^{34}H^{47}AzO^{11}.H^2O$ crist. dans l'éther. **F = 199°** $\alpha_D = -38^{\circ},18'$ (à 16° en sol. alc.). Son *bromhydrate* crist. avec $3H^2O$, le *nitrate* est crist., le *chloraurate* $C^{34}H^{47}AzO^{11}.HAuCl$ est amorphe.

Par une hydrolyse plus complète, la pseudoaconitine se dédouble en acide vératrique et pseudoaconine. La pseudoaconine $C^{34}H^{47}AzO^{11}$ est amorphe, sol. dans H^2O et les solv. org. peu sol.

dans l'éther, $\alpha_D = +30^{\circ},6'$ à 20° en sol. aq. L'auteur a préparé les chlorhydrate, bromhydrate, sulfate, nitrate et chloraurate de cette base. La pseudoaconitine, par l'action de la chaleur, perd H^2O en donnant la *pyropseudoaconitine* $C^{34}H^{43}AzO^{10}$ dont l'iodhydrate crist. en prismes.

A. VALEUR.

Sur deux oxysantonines et sur leur formation dans l'organisme animal à la suite de l'ingestion de santonine; M. JAFFÉ (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 538). — L'urine de gros chiens ayant reçu pendant plusieurs semaines une dose quotidienne de 1 à 2 gr. de santonine dans des capsules de gélatine, est évaporée au B.-M. et le résidu est épuisé par l'alcool. Le résidu de l'extrait alcoolique est traité par de l'eau, acidifié par de l'acide sulfurique, puis épuisé plusieurs fois par de l'éther. Cette solution étherée fournit de l' *α -oxysantonine* (environ 5 à 6 0/0, parfois seulement 1 à 2 0/0 du poids de santonine ingérée), en crist. incolores, très peu sol. dans l'alcool, même bouillant, dans le chloroforme, et presque insolubles dans l'éther. L'alcool l'abandonne en tables rhombiques. Elle fond à 286° avec dégagement de gaz et dévie à gauche au polarimètre. La potasse alcoolique ne la colore pas en rouge; elle ne donne pas la réaction de Lindo-Dragendorff telle que la présente la santonine. Elle contient $C^{15}H^{18}O^4$. L'ébullition avec la potasse la transforme en *acide α -oxysantoninique* très instable, dont le sel de baryum ($C^{15}H^{18}O^5$) ^2Ba est en flocons amorphes. L'amalgame de sodium fournit un produit de réduction qui n'a pas pu être obtenu à l'état de pureté, tant pour l'oxysantonine que pour la santonine.

L'urine de lapins ayant reçu de la santonine contient, à côté d'un peu d' *α -oxysantonine*, une *β -oxysantonine* $C^{15}H^{18}O^4$, probablement un isomère de la précédente, qui est en tablettes rhombiques ou en paillettes, fusibles à $128-131^{\circ}$. Elle est facilement soluble dans l'alcool froid, l'éther et le chloroforme, insoluble dans l'éther de pétrole et difficilement soluble dans l'eau froide. Elle dévie à gauche au polarimètre. Fondue avec précaution, elle fournit une masse que la soude étendue dissout avec une très belle coloration rouge; les acides font passer la couleur au jaune. Elle n'est pas identique avec l'*artémisine* que Merck a extraite, à côté de la santonine, des semences de l'*Artemisia maritima*.

E. LAMBLING.

L'acide hyposantoneux et ses produits d'addition; G. GRASSI-CRISTALDI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 451; 48.11.96). — Les deux hyposantonines donnent le même ac. hyposantoneux, peu

sol. dans H_2O , sol. dans l'alcool, l'éther, le benzène, l'ac. acétique. $[\alpha]_D = +75-95^\circ$. — $Zn + HCl$ le réduisent en sol. acétique. — *Ether méthylique*, F. 43° . Cet éther sert à différencier l'ac. hyposantonéux de la dihydrosantonine. — Par l'action de KOH , l'ac. hyposantonéux est scindé en dihydrodiméthyl-naphtalène et ac. propionique. Si l'on chauffe plus fort, on obtient du diméthyl-naphtalène de l'ac. propionique et de l'H.

G. F. JAUBERT.

Constitution de l'ac. tropinique ; G. CIAMICIAN et P. SILBER (*Rendiconti dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 449 ; 20.12.96). — La base $C_8H_{11}Az$, que l'on obtient en chauffant l'acide tropique à 220° avec IH et Ph , n'est certainement pas une méthylpyrrolidine, mais une amine tertiaire aliphatique. Son sel d'or, feuilletés jaunes, F. 211° , $C_8H_{11}Az.HCl.AuCl_3$.

G. F. JAUBERT.

Mesures cryoscopiques pour déterminer la constitution de la tropanine et de la granatanine ; F. GARELLI (*Rendiconti dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 445 ; 28.12.96). — Ces bases se combinant facilement avec H_2O et CO_2 , on les a distillées dans un courant d'H et scellées dans des ampoules de verre. — *Dissolvant* $C^{10}H^8$, C^6H^6 et diphényle. Les résultats dans $C^{10}H^8$ ont été anormaux (dissolvant à 2 noyaux phényliques) et normaux dans C^6H^6 et le diphényle (dissolvants à 1 noyau phényle). — L'auteur en conclut que la tropanine et la granatanine sont des bases à 2 noyaux benzéniques du type du naphtalène.

G. F. JAUBERT.

Matières colorantes dérivées du cérulignon ; C. LIEBERMANN et J. FLATAU (*D. ch. G.*, t. 30, p. 234 ; 25.1.97). — Le cérulignon se condense facilement avec les amines aromatiques quand on le chauffe en sol. acétique. Il se forme des colorants bleus ressemblant aux indulines. Le cérulignon brut, provenant de la créosote de hêtre, a été purifié par le moyen suivant. On l'extrait d'abord par H_2O pour dissoudre le SO_4Na^3 et une p. de la diméthoxyquinone, puis par l'ac. acétique pour extraire le reste de la diméthoxyquinone. Le cérulignon brut est réduit au moyen de HCl et Zn en leucobase que l'on dissout dans l'alcool et oxyde au moyen de Fe^2Cl^6 . Le cérulignon qui se dépose est pur. 100 gr. de produit brut donnent 65 gr. de cérulignon pur. Le cérulignon étant une diméthoxydiphénylquinone, en le chauffant avec l'aniline, il se forme une dianilidodiméthoxydiphénylquinone que les auteurs appellent *bleu lignon*. — *Bleu lignon* $C^{14}H^{12}O^4(AzC^6H^5)^2$. Aiguilles

à reflets **verts**, sol. dans le chloroforme. — *Bleu lignon p.-diméthylé* (10 gr. cérulignon, 120 ac. acétique, 8 gr. p.-toluidine). Petits crist. foncés. Rendement, 60-70 0/0. — *Bleu lignon hexaméthylé*. Obtenu au moyen de la ψ -cumidine. Crist. rouges.

Les auteurs ont encore prép., toujours par le même procédé, les dérivés p.-bromés, m.-chlorés, o.-diméthoxylés, o.-dicarboxés, etc.

G. F. JAUBERT.

Sur la lutéoline; J. HERZIG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 656; 12.4.97).

— En préparant la triéthyllutéoline l'auteur a observé autrefois la formation d'un produit secondaire qui doit être d'après ses recherches actuelles une *tétraéthyllutéoline*; cette substance est complètement décomposée au B.-M. par la potasse alcoolique, remarque qui a déjà été faite par l'auteur au sujet des flsétines complètement alcoylées. L'auteur se réserve la suite des recherches à ce sujet et sa communication constitue une réclamation de priorité au sujet du produit secondaire qui se forme dans l'éthérification de la lutéoline dont l'étude a aussi été entreprise par A.-G. Perkin. F. REVERDIN.

Sur la matière colorante de la cochenille; C. LIEBERMANN et H. VOSWINCKEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 688; 12.4.97). — Les produits de scission caractéristiques de la matière colorante de la cochenille connus jusqu'ici sont par le fait des réactifs employés pour cette décomposition, des produits de substitution nitrés et bromés.

Afin d'éviter les complications qui peuvent en résulter, les auteurs ont essayé d'autres oxydants et l'emploi des persulfates leur a permis d'obtenir deux acides qui sont à la matière colorante de la cochenille dans la même relation que les acides nitrococcussique et bibromoxyhomophthalique. Les deux acides qu'ils décrivent dans une note préliminaire et qu'ils désignent sous les noms d'*acide cochenillique* et d'*acide coccinique* sont dépourvus d'azote. L'acide cochenillique $C^{10}H^8O^7$ (?) est en aig. blanches et fines, F. 224-225°, il donne avec $FeCl^3$ une jolie coloration rouge qui prouve la présence d'un hydroxyle phénolique et avec l'eau de brome un dérivé crist. en aig. blanches, F. à 220°, dont la solution est colorée en rouge par $FeCl^3$ et possédant la composition d'un *acide tribromocrésotinique* $C^9Br^3CH^3.OH.CO.OH$. On sait que l'acide nitrococcussique a été caractérisé comme un acide trinitrocrésotinique, celui-ci constitue donc un analogue de l'acide obtenu par décomposition de la matière colorante de la cochenille au moyen de l'acide nitrique.

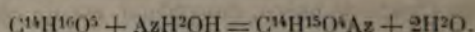
Quant à l'acide coccinique $C^{10}H^8O^5$ (?), il est très difficilement sol. dans l'eau et crist. en fines aig. F. 293°. F. REVERDIN.

Sur l'huile essentielle des feuilles de bucco ; J. KONDAKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 872 ; 1896, fasc. 9). — La partie solide de l'huile de bucco, diosphénol, est un aldéhydrophé-nol $C^{10}H^{10}O^2$; F. 82° ; Éb. 232° sous 755 mm. avec décomposition partielle ; Eb. 112° sous 14 mm. sans altération. Avec l'acétate de phénylhydrazine, il donne une hydrazone, crist. en aig. jaunâtres, très fusibles. L'oxime $C^9H^{11} \begin{smallmatrix} CHAzOH \\ OH \end{smallmatrix}$ crist. en tablettes hexago-nales sol. dans l'alcool et l'éther ; F. à 156° en un liquide jau-nâtre.

L'oxyde d'argent humide transforme le diosphénol en un acide nettement distinct de l'ac. *diolique* de Shimoyama, incristallisable ainsi que la plupart de ses sels. — La partie liquide de l'huile de bucco est formée presque totalement de deux produits principaux. L'un, Éb. 207-209° (97-99° sous 20 mm.), est une cétone hydroaro-matique $C^{10}H^{18}O$ semblable à la menthone gauche, liquide mobile $d_0^0 = 0,9145$; p. rot. $\alpha_D = -6^{\circ},12$ à 18°. L'oxime est un liquide in-colore, épais $d_0^0 = 0,9763$; p. rot. $\alpha_D = 12^{\circ},7$ en sol. alc. au 1/10° à 24° ; Éb. 140-145° sous 20 mm. — L'autre produit liquide, $d_0^0 = 0,8802$, Éb. 174-176° sous 762 mm., et 65-67° sous 14 mm., odeur de pinène, sol. dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le ben-zène, l'éther de pétrole ; il réagit sur le brome, décolore la solution faible de permanganate ; p. rot. $\alpha_D = +60^{\circ},20$ à 18°. A. CORVISOY.

L'huile de bois ; Cr. de NEGRI et G. SBURLASI (*L'Orosi*, t. 19, p. 291 ; septembre 1896). — L'huile de bois est importée du Japon et provient de la distillation du bois de certaines euphorbiacées. Les auteurs décrivent les fruits de ces diverses plantes et le mode d'extraction. Rendement en huile 53,25 0/0 par extraction, et 42 0/0 en se servant de la presse. Cette nouvelle huile est limpide, jau-nâtre et possède le parfum de l'huile de ricin. — L'huile se rési-nifie très facilement, au contact de l'air elle devient solide en 24 h. Sol. dans l'éther, l'éther de pétrole, le chloroforme, l'alcool abs. et l'ac. acétique. Elle est saponifiée par KOH. $D_{15} = 0,936$. F. 2°, 8. Acides gras F. 43°, 8. Ethers F. 31°, 2. — L'acidité de cette huile calculée en acide oléique est de 1,18 0/0, le degré de saponification 155°, 6. L'huile de bois sert en Chine et au Japon à imperméabiliser le bois, les vêtements, à câlfater, à laquer, etc., elle est souvent falsifiée avec du bancoulir. G.-F. JAUBERT.

Nouvelles recherches sur l'acide filixique; G. DACCOMO (*Gazz. chem. ital.*, t. 26, II, p. 441; 18.11.96). — Si l'on fait bouillir un mélange d'acide filixique avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et du carbonate de chaux en sol. benzénique, il y a formation de l'anhydride d'une oxime :



Cet anhydride est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, F. 150°. Les produits accessoires formés dans cette réaction et solubles dans les alcalis n'ont pas été déterminés. — Si au lieu d'opérer en sol. benz. on opère en sol. étherée, on obtient un autre isomère crist. jaune canari, insol. dans l'éther; F. 190°. Par l'action de la baryte sur le sel de Cu de l'ac. filixique, il se forme du CuO, de l'acétone, du CO², de l'acide butyrique et isobutyrique et diméthylmalonique. D'après l'auteur ces réactions montrent que l'acide filixique est une aldéhyde cétonique (CH³)₂.CO(C≡)₂.

G.-F. JAUBERT.

Rotation spécifique du maltose et de l'amidon soluble; H. BROWN, H. MORRIS et H. MILLAR (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 109; 1.97). — Comparaison du pouvoir rotatoire du maltose anhydre, trouvé par Ost et par les auteurs, à 15°,5 et en solutions de concentration comprises entre 2 et 20 0/0.

Ost.....	[α] _D = 138°12
Brown, Morris et Millar.....	= 137,93
Pour l'amidon soluble.....	= 202,0

A. HÉBERT.

La relation du pouvoir rotatoire spécifique et du pouvoir réducteur des produits de l'hydrolyse de l'amidon par la diastase; H. BROWN, H. MORRIS et H. MILLAR (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 115; 1.97). — A la suite d'un grand nombre de déterminations, les auteurs montrent que ces deux constantes sont :

Pour l'amidon soluble..... (R=0).	[α] _D = 202°0
— le maltose..... (R=100).	= 138,0

et que leur relation est donnée par l'équation :

$$[\alpha]_D = 202 - \frac{202 - 138}{100} R = 202 - 0,64 R,$$

qui permet de retrouver l'une des deux constantes, connaissant l'autre.

A. HÉBERT.

Sur l'hydrolyse de l'amidon par les acides ; Geo. W. ROLFE et Geo. DEFREN (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 261 ; 2.4.97). — Les auteurs signalent un certain nombre d'erreurs qui se sont glissées dans un précédent mémoire sur le même sujet (*Ibid.*, t. 18, p. 873).

P. FREUNDLER.

Méthodes expérimentales employées dans l'examen des produits de l'hydrolyse de l'amidon par la diastase ; H. BROWN, H. MORRIS et H. MILLAR (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 72 ; 1.97). — Long mémoire impossible à résumer et comprenant les divisions suivantes :

I. Estimation des matières solides d'après la densité des solutions. — II. Détermination du pouvoir rotatoire spécifique. — III. La relation de $[\alpha]_D$ à $[\alpha]_D$. — IV. Détermination du pouvoir réducteur spécifique pour la liqueur cupro-potassique. — V. Limites d'exactitude des méthodes.

A. HÉBERT.

Sur le dosage des hydrates de carbone dans les matières alimentaires ; W. E. STONE (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 183 ; 12.4.97). — La méthode prop. par l'auteur consiste, en principe, à effectuer les opér. suiv. : 1° épuiser la mat. pulvér. par de l'alc. bouil. pour enlever les *sucres* ; 2° à traiter le résidu par H₂O froide, pour séparer la *dextrine et l'amidon soluble* ; 3° à chauffer le nouveau résidu avec HCl dil., de façon à transf. les gommes, les pentosanes et les hémicelluloses en sucres réducteurs sol ; 4° à traiter le résidu de l'op. préc. par NaOH à 1,25 0/0 pour doser les mat. ligneuses (méthode de Weender). Dans l'extrait n° 2, on titrera la dextrine et l'amidon par la liq. de Fehling, puis on préc. l'amidon par Ba(OH)₂, et une 2° titration fournira la dextrine. L'amidon pourra être hydrolysé par un extrait de malt. L'auteur discute à fond l'exactitude de cette méthode. P. FREUNDLER.

Analyse élémentaire en autoclave sous pression ; Walther HEMPEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 202 ; 25.1.97). — L'auteur emploie en principe la méthode de la bombe calorimétrique de Berthelot et de Mahler ; mais il a simplifié et réduit les dimensions de la bombe, qui ne jauge plus que 33 cm. et ne pèse que 250 gr.

G. F. JAUBERT.

L'analyse élémentaire à l'aide de la bombe de Berthelot ; K. KROEGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 605 ; 12.4.97). — Pour faire ces analyses facilement, l'auteur a placé dans le couvercle de la bombe

deux tubes de platine dont l'un descend jusqu'au fond de l'appareil et qui permettent, après la combustion dans O comprimé, de peser H₂O formée en faisant passer un courant d'air sec dans la bombe chauffée à 105°.

A. GUNTZ.

Combustion du gaz d'éclairage dans les moteurs à gaz; F. HABER et A. WEBER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 145; 29.12.96). — Les auteurs étudient dans ce mémoire la combustion du mélange d'air et de gaz dans les moteurs à gaz. Quand le mélange est riche en gaz, il y a combustion complète; dans le cas contraire, il se trouve des quantités appréciables de gaz d'éclairage dans les gaz d'échappement. Les produits de la combustion, qui contiennent encore du CH₄, CO et H₂, ont été analysés par le procédé suivant: le CH₄ et l'H₂ sont très facilement séparés par combustion fractionnée, en présence de Pt ou de Pd; mais CO complique la réaction, car il empêche l'oxydation de l'H. Dans un mélange gazeux riche en H, il suffit de la proportion $\frac{H}{CO} = 40$ pour faire monter considérablement la temp. à laquelle le platine oxyde l'H. Les auteurs se sont servis de serpentins en verre contenant un fil de Pd de 18 cm. de longueur. Les serpentins furent chauffés dans de l'H₂SO₄ bouillant et les gaz à analyser conduits dans les serpentins. Dans ces conditions, un mélange gazeux contenant $\frac{H}{CO} = 0,5$ ou 1 est complètement brûlé, tandis que le CH₄ n'est pas attaqué.

G. F. JAUBERT.

Fermentation butylique; O. EMMERLING (*D. ch. G.*, t. 30, p. 451; 8.3.97). — L'auteur a réussi à isoler d'un foin d'Alsace le *bacillus butylicus* de Fitz. Isolé par la méthode des plaques, ce bacille présente bien l'aspect décrit par Fitz: bâtonnets elliptiques doués de mouvements très rapides, présentant le plus souvent une spore à l'une de leurs extrémités. Ensemencé dans la glycérine, additionnée de sels nutritifs, le bacille provoque rapidement à 40° une fermentation butylique. Le rendement en alcool butylique normal est un peu moins élevé que ne l'indique Fitz (6,3 0/0 au lieu de 8,1). Aux dépens de la mannite, on obtient 10,5 0/0 d'alcool butylique; aux dépens du glucose, il ne se produit que de l'alcool ordinaire. Dans tous les cas il se forme une grande quantité d'ac. butyrique. — L'auteur a comparé le *bacillus butylicus* à un bacille décrit par Beyerinck, et très voisin du *Graculobacter saccharobutyricum*. Morphologiquement les deux microbes se ressemblent

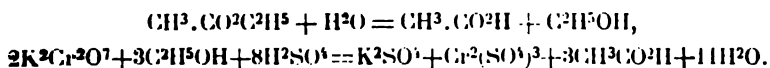
beaucoup ; mais le bacille de Beyerinck ne donne que de l'alcool éthylique, et pas d'alcool butylique aux dépens de la glycérine, et, contrairement au bacille de Fitz, il fournit de l'alcool butylique aux dépens du glucose. Quant au *Granulobacter butylicum* de Beyerinck, il est également différent du *bacillus butylicus* de Fitz, car il fournit de l'alcool butylique aux dépens de l'amidon, action dont le bacille de Fitz est incapable. En vivant aux dépens du glucose, le *bacillus butylicus* semble produire des traces d'ac. palmitique.

A. FERNBACH.

Sur le phénomène de la dénitrification ; G. AMPOLA et GARINO (*Rendiconti dei Lincei*, 1896, p. 346 ; 1.11.96). — Wagner a démontré que les excréments de cheval sont en état de décomposer totalement avec élimination d'Az les solutions de nitrates. — Burri et Stutzer ont isolé les bactéries qui occasionnent ce phénomène. — Les auteurs ont renouvelé ces essais avec des excréments de bestiaux et ont isolé un ferment qu'ils appellent *B. denitrificans agilis*. Cette bactérie possède la propriété de décomposer les solutions de nitrates avec formation de Az ; il y a également dégagement de CO².

G. F. JAUBERT.

Sur le dosage volumétrique de mélanges d'alcool éthylique et d'acétate d'éthyle ; B. KURILOFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 741 ; 12.4.97). — L'auteur analyse un mél. d'H²O, d'alc., d'ac. acétique et d'acét. d'éthyle de la façon suivante : 1° on titre dans un 1^{er} échant. l'ac. acétique par Ba(OH)² décimorm. ; 2° on chauffe une 2^e prise d'essai avec Ba(OH)² en excès, et l'on titre cet excès ; la différence corresp. à l'acétate d'éthyle ; 3° on chauffe une 3^e prise d'essai avec une sol. titrée de bichromate de potasse et de SO⁴H² ; la réact. est limitée par les équations :



Il est nécessaire de chauffer plus. heures au B.-M. On titre ensuite l'excès de bichromate par Na²S²O³, et l'on soustrait de la quant. d'alc. qui corresp. au K²Cr²O⁷ employé celle qui provient de la saponif. de l'acétate d'éthyle et qui a été déterminée précéd. ; 4° l'eau est déterminée par diff. — Cette méthode fournit des résultats exacts à 1 0/0 près.

P. FREUNDLER.

De l'influence de l'inanition sur le poids et la composition des organes et spécialement des os et des dents ; H. WEISKE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 485). — Ce travail se rattache à un en-

semble de recherches touchant l'influence qu'exercent divers régimes alimentaires sur la composition du squelette des herbivores (*Landw. Versuch-Stat.*, t. 40, p. 81; *Zeit. f. Biol.*, t. 31, p. 421 et *Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 595). Ces recherches avaient montré notamment que lorsqu'on donne à des herbivores une nourriture exclusivement composée d'aliments à cendres acides, comme les graines des céréales, ces animaux meurent en présentant un squelette diminué de poids et appauvri en matières minérales. Il était donc intéressant de connaître, sous ce rapport, les effets de l'inanition totale (laquelle amène chez l'herbivore, la sécrétion d'une urine acide). Les expériences ont porté sur des lapins adultes, de la même portée. La perte de poids (pour 100 p. de substance sèche) la plus faible a été observée pour le squelette (environ 4 0/0) et la plus forte pour la rate (74 0/0); les résultats concordent d'une manière générale avec ceux des classiques expériences de Chossat sur le pigeon, et de Voit sur le chat. La composition des os resta la même, d'où l'on peut conclure que la perte par l'inanition a porté également sur les matières minérales et les matières organiques. Pour les dents, au contraire, la richesse relative en matières minérales se trouva augmentée et le taux des matières organiques diminué.

E. LAMBLING.

Sur un cas d'albumosurie; HUPPERT (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 500). — Après avoir rappelé les quelques cas (5 en tout) d'albumosurie typique, décrits jusqu'à présent, l'auteur fait la critique d'une observation de « globulinurie » décrite par Bryons-Bramwell et Noël Paton (*Reports from the Laboratory of the Royal College of Physicians*, Edimbourg, t. 4, p. 47, 1892). L'urine abandonnée à elle-même laissait déposer après 1 à 2 jours, quelquefois seulement après des semaines ou des mois, un précipité de matière albuminoïde à l'état cristallisé, occupant à peu près le cinquième du volume de l'urine. Chauffée, celle-ci se prenait en masse. Par la critique des réactions décrites par les auteurs anglais, l'auteur s'efforce de démontrer que cette matière albuminoïde était une albumose, et soit une hétéro-albumose.

E. LAMBLING.

Sur un aliment particulier et sur les bases de putréfaction qu'il contient; Carl. Th. MÖRNER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 514). — Dans le nord de la Suède on conserve les poissons à l'état de « poissons fermentés » qui sont préparés de la manière suivante : Les poissons frais, vidés, sont accumulés dans des tonneaux en bois et recouverts d'un mélange d'eau et de saumure vieille. Les

tonneaux sont fermés et abandonnés au soleil pendant 4 à 5 semaines. Il se produit une fermentation avec d'abondants dégagements de gaz. Le poisson est ensuite conservé avec sa saumure dans des vases plus petits, soigneusement fermés. L'auteur a trouvé dans cet aliment, outre l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré et le méthylmercaptan des acides succinique, butyrique, formique, acétique et valérianique, des acides gras fixes, de grandes quantités d'ammoniaque, de la méthylamine, de la diméthylamine, de la triméthylamine, de la choline, de la leucine, de l'alcool éthylique et de l'acétone. L'indol, le scatol, le phénol, la putrescine, la cadavérine ont fait défaut.

L'auteur donne en outre le point de fusion et la solubilité dans l'eau de quelques combinaisons mercuriques de la diméthylamine, de la triméthylamine et de la choline; $(\text{CH}_3)_2\text{AzH} \cdot \text{HCl} + \text{HgCl}_2$ fond à 196° ; $[(\text{CH}_3)_2\text{AzH} \cdot \text{HCl}]_2 + \text{HgCl}_2$ à 232° ; $(\text{CH}_3)_3\text{Az} \cdot \text{HCl} + 2\text{HgCl}_2$ à 112° . La combinaison de la choline avec 6 molécules de HgCl_2 se dissout à $19^\circ, 5$ à raison de 1,5 p. dans 100 p. et fond à 243° .

E. LAMBLING.

Sur un cas de calculs intestinaux multiples chez l'homme; Carl. Th. MÖRNER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 522). — Ces calculs qui provenaient d'un paysan de 23 ans étaient au nombre de 17 environ, dont 5 seulement ont pu être examinés. Ils étaient à facettes multiples, séparées par des arêtes mousses, d'une couleur gris-blanc et d'un poids de 7 à 12 gr. Dans deux cas le centre était formé par des noyaux de prunes, dans les trois autres par un mélange de cellulose et de cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien. L'enveloppe, qui formait la masse principale des calculs, renfermait dans un cas : phosphate ammoniaco-magnésien, 82,23; phosphate de chaux, 5,24; phosphate de magnésie, 1,64; carbonate de chaux, 1,61; savons de chaux, 0,75; graisses neutres, 0,20; matières organiques, 1,90; eau et autres matériaux, 6,43 0/0.

E. LAMBLING.

De la prétendue influence des climats d'altitude sur la formation de l'hémoglobine; J. WEISS (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 526). — L'augmentation très nette du nombre des globules rouges sous l'influence des climats d'altitude ne démontre pas nécessairement l'augmentation de la quantité totale d'hémoglobine du corps. Il se peut qu'il s'agisse d'une simple constriction des vaisseaux qui aurait pour effet de faire passer une partie du plasma dans les espaces lymphatiques. Pour trancher la question, l'auteur a fait

vivre, avec la même nourriture, des lapins de la même portée, d'une part à Bâle (265 m.) et d'autre part au Pilate (2070 m.) et à Andermatt (1444 m.). Au bout de 4 semaines, le nombre des globules rouges avait augmenté de 12 à 24 0/0 dans le sang des animaux de la montagne par rapport à celui des animaux restés à Bâle, mais la quantité d'hémoglobine extraite de tout l'organisme était sensiblement la même de part et d'autre.

E. LAMBLING.

Sur les matériaux de l'urine précipitables par la phénylhydrazine; M. JAFFÉ (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 532). — En chauffant au bain-marie pendant 2 heures un mélange contenant pour 200 cc. d'urine de chien (nourri à la viande), 10 cc. de phénylhydrazine et de l'acide acétique à 50 0/0 jusqu'à réaction fortement acide, on obtient par refroidissement un abondant précipité jaune, formé de tables hexagonales microscopiques et qui représente la phénylsemicarbazide $C^6H^5AzH.AzH.CO.AzH^2$, déjà étudiée par E. Fischer (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 190, p. 130) et par Pinner (*D. ch. G.*, t. 20, p. 2359). L'urine humaine ou l'urine de chiens nourris au pain ne fournissait pas ce composé, mais on l'obtient dans les mêmes conditions avec des solutions aqueuses d'urée à 10 0/0 et même encore à 2 0/0.

E. LAMBLING.

Sur la teneur des muscles de l'homme en nucléone; M. MÜLLER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 561). — La présence constante de la nucléone ou acide « phosphocarnique » (*phosphorfleischsäure*) dans les muscles des animaux, ayant été démontrée par Siegfried (*Zeit. phys. Ch.*, t. 21, p. 360), l'auteur a dosé cette même substance dans les muscles d'adultes et d'enfants nouveau-nés. Comme la nucléone s'altère rapidement (Blumenthal, *Virchow's Arch.*, t. 146, p. 65), on n'a opéré que sur des cadavres ayant 24 heures de date. Le procédé était celui de Balk et Ide (*Zeit. phys. Ch.*, t. 21, 380). D'après ces déterminations le muscle de l'homme adulte contient 0,1-0,2 0/0 de nucléone; celui du nouveau-né de 0,009 à 0,02 seulement.

E. LAMBLING.

Sur la teneur en nucléone des laits de vache, de femme et de chèvre; Karl WITTMACK (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 567). — Siegfried ayant montré que le lait de vache contient une nucléone très analogue à celle du muscle et dont la combinaison ferrique se comporte comme la carniferrine (combinaison ferrique de la nucléone musculaire) (*Zeit. phys. Ch.*, t. 21, p. 373), l'auteur s'est proposé de doser la nucléone de divers laits. 500 ou 1000 cc. de lait sont

étendus de 5 fois leur volume d'eau, puis acidifiés par l'acide acétique et traités par un courant d'acide carbonique. On sépare la caséine par filtration et on précipite à l'ébullition les albumines et globulines contenus dans le liquide filtré. On précipite ensuite les phosphates par le chlorure de calcium, en neutralisant par l'ammoniaque, et l'on additionne le filtrat de chlorure ferrique, puis on fait bouillir en neutralisant par l'ammoniaque. Le précipité qui contient la nucléone est lavé à l'eau, l'alcool, l'éther, puis séché à 105° et pesé. On y détermine l'azote d'après Kjeldahl, et en multipliant le poids d'azote par 6,1237 on obtient celui de la nucléone. Pour le lait de femme le procédé est un peu modifié.

Le lait de vache contient en moyenne 0,0566 0/0, celui de la femme 0,124 0/0, soit donc plus du double, celui de la chèvre 0,110 0/0 de nucléone.

E. LAMBLING.

Sur le phosphore contenu dans les laits de vache et de femme; M. SIEGFRIED (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 574). — Les recherches de Wittmaack établissent une nouvelle et capitale différence entre ces deux espèces de lait. Le calcul montre en effet que, sur 100 p. de phosphore total, le lait de vache contient 6 p. et le lait de femme 41,5 p. de phosphore à l'état de nucléone. Si, d'autre part, on tient compte du phosphore organique de la caséine (en négligeant celui de la lécithine), on peut calculer que sur les 0^{gr}, 47 de P²O⁵ total que contient un litre de lait de femme, 0^{gr}, 36, soit donc la presque totalité y existent à l'état de phosphore organique (phosphore de la lécithine et de la nucléone), tandis que pour le lait de vache, le phosphore organique représente à peine la moitié du phosphore total. Comme l'observation clinique paraît bien démontrer que le lait de vache, bien que plus riche en phosphore, est moins favorable à l'ossification que le lait de femme, moins riche, il suit de là avec une grande vraisemblance que la nucléone joue un rôle considérable dans la résorption et l'assimilation du phosphore. La nucléone paraît participer aussi à la résorption de la chaux, puisqu'elle est capable elle-même de fixer du calcium. Ces faits sont à rapprocher encore des observations de M. Müller sur la faible teneur en nucléone des muscles du nouveau-né. — Une courte stérilisation du lait de vache, telle qu'on la pratique habituellement ne détruit que peu de nucléone.

E. LAMBLING.

Analyse quantitative des graisses, savons et acides gras dans les organes animaux; C. DORMEYER (*Pflüger's Archiv.*, t. 65, p. 90). — Il est impossible d'extraire la totalité des graisses

contenues dans le tissu musculaire par épuisement au moyen de l'éther prolongé pendant des mois. Même avec un épuisement aussi prolongé, on laisse 8 0/0 de graisses dans le tissu. Pour obtenir une extraction complète, il convient de procéder comme suit. — L'organe à analyser est desséché soit dans un exsiccateur à vide, soit dans une enceinte à 50-60°, pulvérisé aussi bien que possible et épuisé par l'éther dans l'appareil de Soxhlet pendant 4-6 h. On soumet ensuite le résidu à l'action de la pepsine chlorhydrique à 37-38°, et lorsque la digestion est terminée, on jette sur un filtre. Le filtre et les dépôts qu'il contient sont desséchés dans le vide ou à 35-45° et épuisés dans l'appareil de Soxhlet au moyen d'éther. Quant au liquide filtré, il est agité avec de l'éther auquel il cède les matières grasses qu'il a entraînées.

ARTHUS.

Contribution à la chimie des graisses animales ; C. AMTHOR et G. ZINK (*Zeit. anal. Ch.*, 1897, p. 4-17). — Les auteurs ont étudié, au point de vue des principaux caractères chimiques et physiques, les graisses de 25 animaux sauvages ou domestiques (mammifères et oiseaux).

WYROUBOFF.

Dosage de la graisse dans le lait ; H. FRESSENIUS (*Ibid.* 1897, p. 31-33). — L'auteur donne 8 analyses qui démontrent que les procédés indirects de Gerber et de Babcock donnent des chiffres sensiblement égaux à ceux fournis par dosage direct.

WYROUBOFF.

Réaction sensible pour reconnaître l'albumine dans l'urine ; A. JOLLES (*Allg. Wien med. Zeitung*, 1896, p. 63). — Le réactif a la composition suivante : sublimé corrosif 10 gr., ac. succinique 20 gr., chlorure de sodium 10 gr., eau dist. 500 cc. — A 5 cc. d'urine filtrée on ajoute 1 cc. acide acétique à 30 0/0, puis 4 cc. du réactif. Il se produit, avec les albumines, les globulines et les albumoses, un précipité. Si la proportion d'albumine est faible, on compare le mélange précédemment obtenu avec un mélange formé de 5 cc. d'urine, 1 cc. acide acétique à 30 0/0 et 4 cc. eau dist. On peut ainsi reconnaître l'albumine dans des liqueurs qui n'en contiennent que 1/120000.

ARTHUS.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Un brûleur Bunsen avec support pour les tubes ; M. LECCO (*Zeit. anal. Ch.*, 1897, p. 224).

Appareil pour la distillation à la vapeur ; F. E. MATTHEWS (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 318-323 ; 1.3.97). — Cet appareil a pour objet de séparer, par entraînement dans un courant de vapeur d'eau, des corps peu volatils qui sont ensuite recueillis dans un réfrigérant spécial.

LE CHATELIER.

L'oxalate de méthyle dans la cryoscopie ; G. AMPOLA et C. RIMATORI (*Rendiconti dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 404 ; 31.8.96). — L'oxalate de méthyle se prête très bien à des mesures cryoscopiques à cause de son point de fusion constant, et, en outre, à cause des phénomènes de surfusion qu'il possède à un haut degré. Il donne en cryoscopie des résultats analogues aux hydrocarbures et à leurs produits de substitution nitrés et halogénés. Les alcools et les ac. montrent dans ce solvant des valeurs anormales (trop basses). — Le phénol et le thymol donnent des valeurs normales. — La constante cryoscopique pour l'oxalate de méthyle est 52,87.

G. F. JAUBERT.

L'aniline en cryoscopie ; G. AMPOLA et C. RIMATORI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, p. 35 ; 20.9.96). — L'aniline employée se congelait à $-5^{\circ},96$. Elle se comporte d'une façon différente de la diméthylaniline et se rapproche par ce fait des acides. — De même que dans l'acide acétique, les substances de fonctions chimiques les plus diverses donnent les mêmes résultats, il en est de même dans l'aniline qui donne les mêmes chiffres pour les substances contenant la fonction OH ou non.

La constante cryoscopique est 58,67 ; d'après Raoult, 57,66.

G. F. JAUBERT.

La diméthylaniline en cryoscopie ; G. AMPOLA et C. RIMATORI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 51 ; 20.9.96). — La diméthylaniline employée se congelait à $1^{\circ},96$. — La diméthylaniline se comporte d'une façon analogue aux hydrocarbures et à leurs pro-

duits de substitution. — Les alcools donnent en sol. étendue des val. normales, mais pas en sol. concentrée. — Le phénol et le thymol donnent des val. trop petites.

La constante cryoscopique donnée par les auteurs est 58,02; calculée par la règle de Raoult, 75,02.

G. F. JAUBERT.

Sur la relation qui unit la vitesse d'inversion à la concentration des ions hydrogénés; V. PALMAER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 492 à 504; 18.5.97). — On sait que la constante de la vitesse d'inversion du sucre de canne n'a pas jusqu'ici été trouvée rigoureusement proportionnelle à la concentration des ions H; elle diminue trop vite quand la dilution augmente. La cause de cette diminution est due à certaines impuretés basiques du sucre, au verre des vases dont l'alcali sature l'acide et principalement à la *birotation* du sucre inverti, dès qu'on opère en sol. acide très diluée. En évitant autant que possible ces diverses causes d'erreur on trouve entre les dilutions 0,01 et 0,001 N de HCl (à la temp. de 48°, 18) que la constante de la vitesse est exactement proportionnelle à la concentration des ions H (qui du reste se confond ici sensiblement avec la concentration de l'acide. *Réd.*).

P. TH. MÜLLER.

Sur l'état électrique des solutions méthylalcooliques de quelques sels et acides; G. CARRARA (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 89; 26.1.97). — Mesures de conductibilités électriques.

G. F. JAUBERT.

Rapports entre le poids moléculaire et spécifique des corps solides et liquides; Ugo ALOVISI (*Rendiconti del Lincei*, t. 4, p. 77; 7.1.97). — Considérations théoriques sur le nombre d'équivalents dissous et le rapport des poids moléculaires et spécifiques.

G. F. JAUBERT.

Sur la constitution des amides; Wilhelm ESCHWEILER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 998; 10.5.96). — Les amides réagissent comme si elles renf. tantôt le groupement -CO-AzH_2 , tantôt le groupement $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$. Cette dernière formule concorde avec le fait que les iodures alcooliques réagissent sur les dér. argentiques des amides, en donnant des imidoéthers $\text{R.C} \begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$. L'auteur a réussi à démontrer que les amides grasses peuvent exister sous les deux formes isomériques. Il a obt. un comp. isom. de l'amide glycolique et

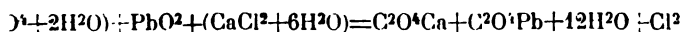
le *nitrile glycolique*. Celui-ci se prép. en mél. à froid des sol. d'ac. cyanhydrique et de formaldéhyde à 40 0/0. Ces sol. chauffées en vase clos à 130°, de 5 à 15 h. Il se forme plus. ts : du *nitriloacétonitrile* $\text{Az}(\text{CH}^2.\text{CAz})^3$, qu'on préc. par le l'ac. *glycolique*, qu'on élimine par CaCO_3 , et un isom. de olamide et du glycolle, qu'on extrait par l'éther et qu'on l'alc. Cette substance fond vers 161° avec décomp.; elle form. $(\text{C}^2\text{H}^5\text{AzO}^2)$ et donne du glycolate de Ca lorsqu'on la par un lait de chaux. Ce composé a été obtenu aussi par f. de l'éther imidoglycolique. Aussi l'auteur lui attribue-t-il st. $\text{CH}^2\text{OH}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$. D'autres isomères d'amides grasses ont enus et seront décrits plus tard.

P. FREUNDLER.

Solubilité de quelques corps hydratés dans l'alcool et l'éther; ATKER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 505 à 514, 18.5.97).—Dans ce , que l'auteur a dû laisser inachevé, on a étudié la solubilité alcool de CuCl^2 , CoCl^2 , CaCl^2 , en présence de quantités d'eau es ainsi que celle de $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2.2\text{H}^2\text{O}$ dans l'éther. Les résultats n'ont pu être exprimés par aucune formule satisfaisante. La solubilité de l'eau dans l'éther est augmentée par la présence de l'acide oxalique. On en conclut qu'il peut exister au sein de l'éther des combinaisons d'acide oxalique et d'eau.

P. TH. MULLER.

Préparation instantanée d'eau chlorée; G. GRIGGI (*Boll. Farm.*, 1896, p. 680). — D'après l'équation suivante :



G. F. JAUBERT.

Préparation de l'acide chlorhydrique dissous dans un solvant aqueux sur le zinc; F. ZECCHINI (*Rendiconti dei Lincei*, t. 1, p. 21.2.97). — L'auteur fait réagir sur du zinc et toujours dans les mêmes conditions des solutions titrées d'HCl dans l'alcool éthylique, amylique, l'acétone, etc., puis titre l'acide employé par KOH.

G. F. JAUBERT.

Préparation de l'acide dithionique dans l'oxydation de l'acide sélénieux par le permanganate de potasse; Th. DYMOND et J. HES (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 314-318; 1.3.97). — Dans la préparation de l'acide sulfureux par le permanganate de potasse,

il se forme à la fois de l'acide dithionique et de l'acide sulfurique dans un rapport sensiblement constant et tel que la quantité de permanganate réduit n'est que 0,89 de ce qu'elle serait dans le cas de la formation exclusive d'acide sulfurique. LE CHATELIER.

Sur la constitution de l'acide phosphoreux; A. MICHAELIS et Th. BECKER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1003; 10.5.97). — D'après les auteurs, la const. de l'ac. phosphoreux est non pas $P(OH)_2$ mais $H.PO.(OH)_2$. Ils ont prép., en effet, à partir du phosphite de Pb, un dér. triéthylque $C^2H^5.PO.(OC^2H^5)_2$ qui est identique à l'éthylphosphinate d'éthyle dont la const. est connue. — Le phosphite diéthylque s'obtient en chauffant à 175° en vase clos, pendant 60 h., un mél. de phosphite de plomb PO^3PbH (1 mol.) avec C^2H^5I (2 mol.). On épuise le contenu des tubes avec de l'éther et on distille dans le vide. Le phosphite d'éthyle bout à $80-85^\circ$ ($H=15^{mm}$) et à 185° ($H=750^{mm}$). $D_{20} = 1,0555$. Cet éther ne réduit pas $HgCl^2$. Le phosphite de Pb a été prép. en pptant le phosphite d'ammonium par l'acét. de Pb et en lavant le ppté avec H^2O bouil. — 20 gr. de phosphite diéthylque sont mis en contact par petites port. avec la quant. équival. de Na recouvert d'éther anhydre. Il se forme un ppté blanc crist du dér. sodé $NaPO.(OC^2H^5)_2$ qui augmente lorsqu'on chauffe au réfrig. ascendant. On ajoute ensuite la quant. équiv. de C^2H^5I et l'on chauffe au B.-M. Le prod. est purif. par dist. dans le vide. L'éthylphosphinate diéthylque ainsi obtenu, bout à $90-95^\circ$ ($H=20^{mm}$) ou à 198° ($H=760^{mm}$). $D_{25} = 1,025$. Liquide limpide à odeur de pommes, peu sol. dans H^2O qui ne réduit pas $HgCl^2$ et ne ppte pas la mixture magnésienne. AzO^3H le transf. difficilement en PO^4H^3 . (Le phosphite triéthylque réduit $HgCl^2$; Br et AzO^3H le transf. en PO^4H^3 quantit.). Le même comp. s'obtient en traitant une sol. étherée d'éthylloxylchlorophosphine $C^2H^5.POCl^2$ ($V=178^\circ$) par C^2H^5ONa sec.

P. FREUNDLER.

L'abaissement du point de congélation du chlorure de magnésium déterminé par l'addition de substances étrangères; J. H. VAN T'HOFF et H. M. DAWSON (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 598 à 608; 18.5.97). — Les auteurs ont cherché les lois de l'abais. cryoscopique pour les corps dissous dans le chlorure de magnésium hydraté fondu, $MgCl^2.6H^2O$, dont le point de fusion est $116,67$. La composition de l'hydrate fondu répond à la formule $MgCl^2.6,18H^2O$, il provient de la décomposition de $MgCl^2.6H^2O$ qui fournit en même temps $MgCl^2.4H^2O$ solide. On calcule la proportion x de dissolvant correspondant à un poids connu d'hydrate

à $6\text{H}^2\text{O}$ (cet hydrate est préalablement privé d'un peu d'eau et renferme un peu moins de $6\text{H}^2\text{O}$, soit $a\text{H}^2\text{O}$) au moyen de l'équation

$$\text{MgCl}^2 \cdot a\text{H}^2\text{O} = x(\text{MgCl}^2 \cdot 6,18\text{H}^2\text{O}) + (1 - x)(\text{MgCl}^2 \cdot 4\text{H}^2\text{O})$$

ou

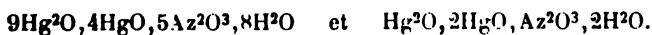
$$6,18x + 4(1 - x) = a.$$

Des essais faits avec l'urée et la glycérine ont donné un abaissement molécul. moyen de 76 ; les chlorures de potassium et de sodium donnent le même abaissement normal. — Les cristaux $\text{MgSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ se dissolvent d'abord avec un abaissement inférieur à 76, puis se précipitent presque quantitativement sous la forme de kiesérite. Le sulfate de potasse semble dissocié en 3 ions ; il se précipite de la kiesérite quand l'essai a duré un certain temps. — Enfin la kaïnite se comporte comme un mélange de MgSO^4 et KCl .

P. TH. MULLER.

Les azotites mercurieux ; P. C. RAY (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 337-345 ; 1.3.97). — L'azotite mercurieux est obtenu en faisant agir à froid sur le mercure un mélange de 1 part. d'ac. azotique ordinaire et 4 part. d'eau ($\text{Az}^3\text{O}^5\%$ = 14). Il se forme lentement des cristaux jaune citron, du sel monohydraté Hg^2O , Az^3O^3 , H^2O , que l'on enlève au fur et à mesure de leur apparition. Traités à l'ébullition par un excès d'eau, 78 0/0 du sel se décompose avec précipitation de mercure et formation d'azotite mercurique. Par refroidissement, la liq. laisse déposer une masse pulvérulente jaune d'azotite mercurieux anhydre.

En continuant l'action de l'acide étendu sur le mercure après que les cristaux jaunes d'azotite neutre ont cessé de se développer, on voit paraître des nodules de couleur orange, puis des aiguilles jaunes formés par deux sels basiques mercurieux-mercurique répondant aux formules



Enfin, après ces sels doubles il se forme de petits cristaux blancs d'azotite mercurique basique $12\text{HgO} \cdot 5\text{Az}^3\text{O}^3 \cdot 24\text{H}^2\text{O}$.

L'azotite mercurieux monohydraté abandonné dans la liqueur où il s'est formé se transforme au bout de quelques jours en azotate mercurieux neutre $\text{Hg}^2\text{O} \cdot \text{Az}^3\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$, sel efflorescent qui tombe rapidement en poussière au contact de l'air. Laissé dans la liqueur où il s'est formé, ce sel se transforme à son tour, à la longue, dans le sel basique bien connu de Marignac $5\text{Hg}^2\text{O} \cdot 3\text{Az}^3\text{O}^3 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. La

production de ce sel qui est souvent seule observée n'est donc que le dernier terme d'une longue série de réactions intermédiaires.

LE CHATELIER.

Etude cristallographique de l'azotite mercurieux monohydraté ; H. HOLLAND (*Chem. Soc.*, t. 71 et 73, p. 346-348; 1.3.97). — Cristaux tricliniques; double réfraction énergétique.

LE CHATELIER.

Hypoazotite mercurique ; C. RAY (*Chem. Soc.*, t. 71 et 73, p. 348-350). — Ce sel s'obtient sous forme d'une poudre blanche pesante, difficilement attaquable par l'acide azotique, facilement soluble dans HCl, en précipitant une solution d'azotite mercurique, par de l'hypoazotite de sodium bien exempt d'hydroxylamine. Sa composition répond à la formule $4\text{HgO} \cdot \text{Az}^2\text{O} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

LE CHATELIER.

Présence de l'or dans les dépôts salins ; A. LIVERSIDGE (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 298-299; 1.3.97). — L'auteur avait signalé dans une étude antérieure (*Journ. Roy. Soc. New-South-Wales*, 1895) la présence de l'or dans les eaux de la mer. En continuant ces recherches il a reconnu, comme on pouvait s'y attendre, la présence de l'or dans tous les dépôts naturels des sels de soude, de potasse et de magnésie. La proportion d'or sensiblement constante varie de 0^{sr},1 à 0^{sr},15 par tonne de sel. LE CHATELIER.

Dosage de la thorine dans la thorite ; S. HINTZ et H. WEBER (*Zeit. anal. Ch.*, 1897, p. 27-31). — Les auteurs ne donnent aucun procédé nouveau pour la séparation de la thorine des terres qui l'accompagnent, mais décrivent en détail le traitement des oxalates par l'oxalate ammonique et la précipitation par $\text{S}^2\text{O}^2\text{Na}^2$.

WYROUBOFF.

L'action de l'acide oxalique et de l'oxalate d'ammonique sur la thorine; dosage de la thorine ; C. GLASER (*Zeit. anal. Ch.*, 1897, p. 213-219). — L'auteur a constaté qu'en précipitant une solution chaude de $(\text{SO}^4)^2\text{Th}$ par $\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2$, il se déposait non un oxalate, mais un mélange variable d'oxalate et d'hydroxyde. Il n'indique pas comment il a constaté la présence peu vraisemblable de cet hydroxyde qui, selon lui, ne se redissout pas dans un excès d'acide minéral. L'auteur a constaté aussi qu'en ajoutant goutte à goutte de l'oxalate ammonique à une solution bouillante de

$(\text{SO}_4)^*\text{Th}$, il ne se formait de précipité que par le refroidissement. Ce précipité est un oxalate acide. L'auteur fonde sur ces propriétés une méthode et séparation de Ce et de Th sans signaler les procédés qui lui ont permis de s'assurer de la pureté des produits séparés. M. Glaser paraît d'ailleurs ignorer que l'acide oxalique entraîne dans la précipitation de $(\text{SO}_4)^*\text{Th}$ de grandes quantités d'acide sulfurique.

WYROUBOFF.

Sur le dosage volumétrique exact des acides phosphorique et arsénique ; A. CHRISTENSEN (*Zeit. anal. Ch.*, 1897, p. 81-96).

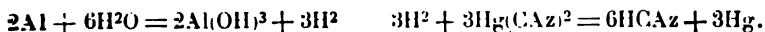
— La méthode de l'auteur consiste à traiter à chaud les deux acides par un grand excès d'un mélange de IK et de BrO_3K et à déterminer l'iode dégagé. Le procédé ne donne, du reste, de résultats exacts qu'avec une certaine concentration des liqueurs ; pour As_2O_5 , les résultats sont moins satisfaisants que par I_2O_5 . Dans le cas des phosphates et arsénates, l'auteur ajoute après dissolution AzO_3Ag , puis NaOH jusqu'à précipité persistant, et additionne de AzH_3 jusqu'à réaction fortement alcaline. Le précipité lavé est traité par NaCl, le phosphate sodique décomposé par une quantité connue de SO_4H_2 , et le tout traité comme précédemment. L'auteur cite à l'appui une série d'analyses très concordantes.

WYROUBOFF.

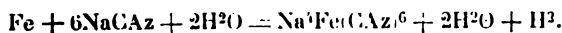
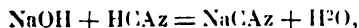
Dosage de l'acide borique d'après la méthode de Gooch et analyses de la Colemanite et de la Pandermite ; K. KRAUT (*Zeit. anal. Ch.*, 1897, p. 165-167). — Détails opératoires ne présentant aucune modification essentielle. Les chiffres des deux analyses s'éloignent peu de ceux donnés par Hjortdhal, Whitfield, Silliman et Pisani.

WYROUBOFF.

Sur la teneur en sodium de l'aluminium du commerce ; D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.*, t. 36, p. 61 ; 1.2.97). — L'aluminium agit sur le cyanure de Hg d'après les équations suivantes :



Si on traite le résidu de $\text{Hg}.\text{Al} + \text{Al}(\text{OH})_3$, on obtient une solution alcaline à la phénolphthaleïne et donnant du bleu de Prusse par acidification avec HCl après addition d'un mélange de sels ferreux et ferrique.



G. F. JAUBERT.

Simplification de la méthode de Schweitzer-Langwitz pour la détermination de la potasse (*Zeit. anal. Ch.*, 1897), p. 159-163). — Cette simplification consiste à employer pour précipiter SO_3 et P_2O_5 un mélange de BaCl_2 et $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ au lieu de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ba}$ et ClH . Les résultats obtenus ne paraissent cependant pas meilleurs.

WYROUBOFF.

L'hyposulfite de baryum employé pour la titration des liqueurs dans l'iodométrie, l'alcalimétrie et l'acidimétrie; M. MUTNIANSKI (*Zeit. anal. Ch.*, 1897, p. 220-221).

Emploi de l'acide iodique dans le dosage des iodures; A. GOOCH et F. WALKER (*Am. j. of Sc.*, t. 3, p. 293-301; 1.1.97). — La mise en liberté de I dans la réaction de IO_3H sur IH peut, suivant les cas, être utilisée dans le dosage de l'un ou l'autre de ces acides. La même réaction peut être utilisée dans le dosage des iodures solubles après acidification par SO_4H_2 . La détermination de I libre est faite au moyen d'une solution titrée d'un arsénite alcalin employée en léger excès et retour en présence d'amidon par une solution décimale d'I. Les résultats sont très exacts en l'absence de chlorures et de bromures; ils ne sont influencés ni par la dilution des liqueurs ni par le plus ou moins grand excès des réactifs employés.

LE CHATELIER.

Détermination du manganèse et du chrome dans les produits sidérurgiques; G. GIORGIS (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 528; 18.12.96). — L'auteur vérifie les méthodes de Volhard, de Classen, de Meinecke et de Carnot pour la détermination de Mn. Il les modifie comme suit : la sol. de $\text{Fe} + \text{Mn}$ est traitée par Na_2CO_3 jusqu'à formation d'un léger précipité, puis on redissout par addition d'une goutte de HAzO_3 pur, puis on amène le tout à un volume connu. On ajoute ensuite cette sol. à du KMnO_4 au $1/20^\circ$ normal, très saturé par NAzO_3 et bouillant. On filtre et titre le KMnO_4 en excès avec une sol. $1/20^\circ$ norm. de sulfate de Cr. S'il y a du Cr à déterminer à côté de Fe, on agit de la même façon, mais on supprime HAzO_3 et on remplace NAzO_3 par $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KOH}$ (40 gr. $\text{K}_2\text{CO}_3 + 0,5$ gr. $\text{KOH} + 1000 \text{ ccH}_2\text{O}$). On peut ainsi déterminer oxydimétriquement le Mn et le Cr.

G. F. JAUBERT.

Détermination du manganèse; A. LONGI et S. CAMILLA (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 87; 26.2.97). — Les auteurs cherchent à utiliser la réaction suivante : $3 \text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_7 = 5 \text{MnO}_2$, c'est-à-dire

la détermination de l'oxyde manganoux par le permanganate. — Les auteurs ont remarqué que la présence du sulfate de Zn est nécessaire. On opère comme suit : on mesure une certaine quantité de solutions du sel manganoux à titrer, puis on y ajoute 5 cc. de SO_4Zn (1 gr. $\text{SO}_4\text{Zn} + 7\text{H}_2\text{O}$) et on complète à 200 cc. La quant. de Mn doit être inférieure à 0^{sr},05 pour 200 cc. On porte à l'ébullition, puis titre avec du KMnO_4 1/10 normal. — On peut contrôler son essai de la façon suivante : on filtre le MnO_2 , le lave et le met à digérer avec 10 cc. de KI à 5 0/0 et 10 cc. d'HCl, puis on titre I avec $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$.

G. F. JAUBERT.

Détermination de Pb dans les minéraux ; G. GIORGIS (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 522 ; 18.12.96). — On traite au B.-M 2 gr. de minerai par $\text{HAzO}_3 + \text{H}^2\text{SO}_4$ jusqu'à complète disparition de S, puis on évapore à sec. On traite ensuite le résidu par KOH ou NaOH pour dissoudre, puis acidifie par CH_3COOH . On ajoute ensuite $\text{K}^2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en excès, filtre et titre le chrome en excès. Ensuite on réduit le chromate par SO_2 , précipite par NaOH, lave le précipité et dissout dans H^2SO_4 et détermine le Cr avec le permanganate.

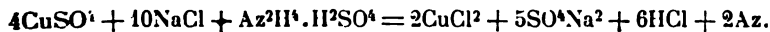
G. F. JAUBERT.

Détermination de l'ammoniaque libre et des sels ammoniacaux dans les cas d'intoxication ; D. VITALI (*Boll. Chim. Farm.*, t. 36, p. 33 ; 15.1.97). — On distille la substance organique à examiner avec de l'eau, mais au-dessous de 100°, on reçoit dans une prolonge fermée. On détermine AzH_3 par les moyens ordinaires.

G. F. JAUBERT.

Nouvelle méthode pour déterminer quelques substances au moyen du sulfate d'hydrazine ; A. PURGOTTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 559 ; 18.12.96). — Sous l'action d'oxydants, le sulfate d'hydrazine se décompose avec dégagement d'Az que l'on peut mesurer.

L'auteur donne un dessin d'appareil permettant cette détermination. Le Cu est déterminé d'après l'équation :



$$1 \text{ cc. Az} = 0^{\text{sr}}, 11313 \text{ Cu.}$$

Le chrome et le manganèse sont déterminés par le même procédé.

G. F. JAUBERT.

Sur les incrustations que forme l'eau dans les conduites; G. PAPASOGLI (*L'Orosi*, t. 19, p. 367; 11.96). — Les tuyaux en grès sont moins vite incrustés que les tuyaux en fonte. Ceci provient de la grande conductibilité du fer par la chaleur, l'eau s'y échauffant plus facilement et perdant de ce fait son bicarbonate de chaux qui se dépose.

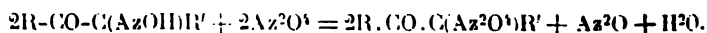
G. F. JAUBERT.

CHIMIE ORGANIQUE.

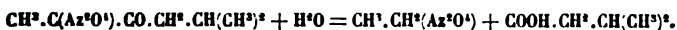
Sur les butanes et les octanes renfermés dans le pétrole américain; Charles F. MABERY et Edward J. HUDSON (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 243; 22.4.97). Les auteurs ont fractionné une série de pétroles bruts de Pensylvanie et de l'Ohio. — Les portions éb. = -10° à +2° renf. un *butane* éb. = 0° $d_4 = 0,6029$, que Cl. transf. à la lumière diffuse en un *dér. monochloré* C_4H_9Cl (éb. = 69°, $d_{20} = 0,8690$), qui paraît identique au chlorure d'isobutyle. Ce chlorure a, en effet, été transf. en acétate (éb. = 116° et en alcool (éb. = 108°). — En plus du *dér. monochloré*, on obt. aussi un *dér. dichloré* en petite quant. — Les portions éb. = 20° — 30°, renf. un *isopentane* (éb. = 30°), dont le *dér. chloré* $C_5H_{11}Cl$ possède $d_{20} = 0,8750$; l'*acétate* bout à 134-135°. — La portion 75 — 160°, débarrassée des prod. sulfurés par une sol. alc. de $HgCl_2$, renf. deux *octanes*; l'un (éb. = 195°, $d_{30} = 0,7243$, donne un *chlorure d'octyle* $C_8H_{17}Cl$ (éb. = 166°, sous $H = 760^{mm}$; éb. = 84° sous $H = 50^{mm}$), obtenu à l'état impur par Pelouze, Cahours et Schorlemmer. — L'autre *octane* bout à 124°; $d = 0,7134$; le *dér. chloré* $C_8H_{17}Cl$ bout à 89-91° ($H = 50^{mm}$) et à 174° ($H = 360^{mm}$).

P. FREUNDLER.

Action du tétr oxyde d'azote sur les isonitrosocétones; A. PONZIO (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 271; 31.3.97). — Az_2O_4 agit sur les isonitrosocétones aliphatiques à peu près comme $HAzO_3$ sur les cétones, en donnant une dicétone, un hydrocarbure acétylé et dinitré et, par décomp. de ce dernier, un acide gras et un hydrocarbure dinitré :



La prop. principale de cet hydrocarbure dinitré et acidylé est de se décomposer en présence d'H²O :

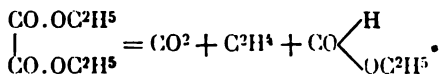


On fait réagir Az²O⁴ en solution d'éther sec et en refroidissant avec de la glace. — Quand le dégagement gazeux est terminé, on laisse reposer quelques heures et lave avec H²O et sépare l'éther que l'on distille. — On obtient ainsi une huile qui contient l'hydrocarbure acidylé et dinitré, la dicétone, l'acide gras et le dinitrohydrocarbure.

L'auteur donne encore les principales prop. des prod. qu'il a isolés.

G. F. JAUBERT.

Élimination d'oxyde de carbone dans l'éther chloroxalique ; GRASSI-CRISTALDI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 27 ; 9.11.96). — L'auteur démontre que l'éther chloroxalique se décompose à 200° d'après l'équation $\text{Cl}.\text{CO}.\text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5 = \text{CO} + \text{Cl}.\text{COOC}^2\text{H}^5$. Dans le cas du diéther de l'acide oxalique, il y a la réaction suivante :



G. F. JAUBERT.

Action de l'éther cyanacétique sur la méthyl-éthylcétone en présence de AzH³ ; Ernesto GRANDE (*Rendiconti Acc. Torino*, t. 32, p. 112 ; 21.2.97). — Si l'on évapore au B.-M. un mélange de méthyl-éthylcétone, d'AzH³ et d'éther cyanacétique, on obtient de petits feuillets F. 192-193°, et dans les eaux-mères il reste une comb. F. > 260° qui est le sel ammoniacal de la précédente. — Si on fait réagir AzH³ gazeux et en refroidissant avec de la glace sur le mélange de méthyléthylcétone et d'éther cyanacétique, on obtient des comb. mal définies se décomp. en présence de H²O pour donner CAzH, et la comb. ammoniacale de la ββ-dicyan-méthylglutaconimine. — Ce dérivé est identique à celui que Quenda a obtenu au moyen de l'éther cyanacétique, de l'AzH³ et de l'aldéhyde acétique. — Pasquali l'a aussi obtenu d'une autre façon. — L'auteur a préparé et analysé toute une série de sels de la dicyanméthylglutaconimine.

G. F. JAUBERT.

Action de l'éther cyanacétique sur l'ammoniaque et les cétones grasses ; A. PASQUALI (*Rendiconti Acc. Torino*, t. 32, p. 18 ; 21.2.97). — D'après Guareschi, en faisant réagir AzH³ sur

l'acétone et l'éther cyanacétique, il se forme d'abord de la diacétonamine, puis un dérivé de la tétrahydropyridine. — Avec les homologues supérieurs de l'acétone, il se forme différents produits, suivant que l'on sépare par évaporation ou au moyen de HCl. Avec la méthylhexylcétone norm., on obtient un dérivé de la comp. $C^{11}H^{15}Az^3O$, avec la méthylbutylcétone $C^9H^{11}Az^3O$, avec la méthylpropylcétone $C^8H^9Az^3O$, avec l'acétone (diméthylcétone) $C^6H^5Az^3O$. Ces différents produits se décomposent en donnant la $\beta\beta$ -dicyan- γ -méthylglutaconimine.

L'auteur donne les formules de constitution et les réactions de tous ces corps.

G. F. JAUBERT.

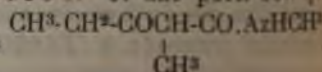
Action de l'ammoniaque sur l'éther cyanacétique et l'éther éthylidène-acétique en présence d'acétaldéhyde; Enrico QUENDA (*Rendiconti Acc. Torino*, t. 32, p. 14; 21.2.97). — Dans cette réaction, il se forme à froid 3 comb. — Il se sépare d'abord une comb. F. $>310^\circ$, puis une seconde F. $210-212^\circ$, puis enfin une petite quant. d'une troisième F. $130-131^\circ$. — Cette dernière est l'éther diéthylique de l'acide dihydrocollidindicarbonique de Hantzsch, qui se forme aussi, comme l'auteur s'en est assuré, par l'action d' AzH^3 sur l'éther éthylidène-acétique. — La const. de la comb. F. $210-212^\circ$ n'a pas encore été établie. — La comb. F. $>310^\circ$ est le sel ammoniacal d'un dérivé acide et doit sa formation à l'aldéhyde acétique qui est éliminée par l'éther éthylidène-acétique; c'est pourquoi cette comb. prend aussi naissance dans l'action de l'éther cyanacétique sur l' AzH^3 et l'aldéhyde acétique. — La comb. acide est la $\beta\beta$ -dicyan- γ -méthylglutaconimine.

G. F. JAUBERT.

Sur quelques dérivés de l'éther propionylpropionique; Luigi SABOTINI (*Rendiconti Acc. Torino*, t. 32, p. 14; 27.2.97). — L'éther propionylpropionique a été préparé en faisant réagir le Na sur l'éther propionique, Eb. 198° . — L' AzH^3 transforme l'éther propionylpropionique en une port. insol. : l'aminoéther; et une seconde port. sol., la propionylpropionamide.

Si l'on traite la port. sol. par l'éther cyanacétique, on obtient une sol. claire qui laisse déposer des crist. de la comb. ammoniacale de la méthylcyanéthylglutaconimine (α -cétio- β -cyan- β' -méthyl- α -oxy- β' -dihydropyridine) F. $261-262^\circ$.

Si l'on remplace AzH^3 par la méthylamine, on obtient une port. insol. $CH^3-CH^2-C(AzH^2) : C.(CH^3)COOC^2H^5$ et une port. sol. qui est la propionylpropionméthylamide

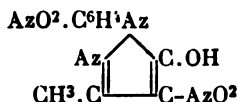


$\begin{array}{c} | \\ CH^3 \end{array}$

en traitant cette dernière par l'éther cyanacétique, on obtient la *méthyl- α -cétol- β -cyan- γ -éthyl- β' -méthyl- α' -oxy- $\Delta^3.5$ -dihydropyridine*; 198°.

G. F. JAUBERT.

Sur l'alcool amino-éthylque (éthanolamine-1-2); Ludwig KNORR (*D. ch. G.*, t. 30, p. 909; 22.4.97). — Lorsqu'on fait agir l'oxyde d'éthylène sur AzH^3 aq. conc. pendant quelques h., à froid, on obtient un mél. d'*éthanolamine* $\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^4\text{OH} \\ \text{H}^3 \end{smallmatrix}$, de *diéthanolamine* $\text{z} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ (\text{C}^2\text{H}^4\text{OH})_2 \end{smallmatrix}$ et de *triéthanolamine* $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^4\text{OH})^3$ qu'on sépare facilement par distillation fractionnée. On peut aussi chauffer AzH^3 aq. avec $\text{C}^2\text{H}^4\text{OH}$. Cl pendant quelques heures à 100° en vase clos, mais la séparation des bases s'effectue mal. L'*éthanolamine* (fract. 170-200°, H. = 750^{mm}) est un q. visqueux, basique, hygroscopique, caustique, sol. dans H^2O et alc., peu sol. dans l'éther, la ligroïne, le benzène et CHCl^3 . Très volatile avec les vap. d'éther. Sol. dans KOH conc. — Plusieurs sels ont été décrits (Wurtz, Gabriel). Le *chloraure* crist. en longues aiguilles f. vers 190°, très sol. dans H^2O . L'*éthanolamine* s'unit avec le *p.-nitrophényl-1-méthyl-3-nitro-4-pyrazolone-5* (ac. *picrolonique*)



pour donner un sel crist., en aiguilles jaunes, f. à 225° avec décoloration, très peu sol. dans l'alc. — (L'ac. picrolonique peut remplacer l'ac. picrique pour caractériser les amines). — Le *dér. dibenzoylé* $\text{H}^3\text{CO.OCH}^3.\text{CH}^3.\text{AzH.COC}^6\text{H}^5$ crist. en paillettes blanches, f. à 76°, insol. dans H^2O , sol. dans l'alc. et l'éther. — Les constantes physiques de l'*éthanolamine* sont sensiblement intermédiaires entre celles du glycol et celles de l'éthylène-diamine.

P. FREUNDLER.

Sur la diéthanolamine; Ludwig KNORR (*D. ch. G.*, t. 30, p. 915; 22.4.97). — La fract. 210-220° (sous 150^{mm}, voy. le mém. précéd.) renferme la *diéthanolamine* [V. = 270° (H. = 748^{mm}) ou 17-218° (H. = 150^{mm})], qui crist. en prismes f. à 28°. Mêmes propr. que l'*éthanolamine*. Sol. dans l'alc., l'éther et KOH, peu sol. dans les autres diss. usuels. Le *chloraure* crist. en longues aiguilles f. à 132°, le picrate en paillettes hexag. sol. dans H^2O et l'alc. f. à 109-110°; le *picrolonate* en prismes jaunes, peu sol. dans

l'alc. et H^2O , f. avec déc. à 216° . Le *dér. tribenzoylé* est incrist. — La diéthanolamine est un *hydrate de la morpholine* $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}^2\cdot\text{AzH}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2$

$\swarrow$ O $\searrow$
 SO^4H^2 à 70 0/0 pour la transf. en morpholine ($\text{V} = 128^\circ$).

P. FREUNDLER.

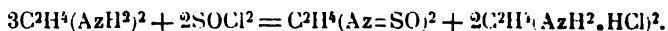
Sur la triéthanolamine; Ludwig KNORR (*D. ch. G.*, t. 30, p. 918; 22.4.97). — Cette base est renf. dans la fract. $270\text{--}290^\circ$ ($\text{H} = 150^{\text{mm}}$). Elle bout à $277\text{--}279^\circ$. — Base monoacide forte, qui fixe CO^2 et H^2O de l'air, comme les précédentes. Sol. dans l'alc. H^2O , peu sol. dans les autres diss. org.; KOH préc. de sa sol. aq. un *sel potassique* en fines aig. — Le *chlorhydrate* est peu sol. dans H^2O ; crist. durs, f. à 177° , sol. dans l'alc. Le *chloroplatinate* crist. en primes anhydres, f. avec déc. à 118° , et le *chloraure* en paillettes quadratiques ayant pour formule



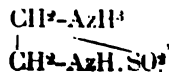
Le sel anhydre f. à 78° . Le *picrate* crist. en aig. jaune d'or, peu sol. dans l'alc. et H^2O , f. à 126° . — Le *dér. tribenzoylé* est sirupeux.

P. FREUNDLER.

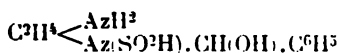
Sur les dérivés thionylés des amines grasses; A. MICHAELIS et P. GRAENTZ (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1009; 10.5.97). — SOCl^2 (2 mol.) réagit sur une sol. étherée d'éthylène diamine (3 mol.) déshydratée sur Na, à froid, en donnant un mél. de chlorh. d'éthylène diamine (ppté jaune) et de *thionyléthylènediamine*



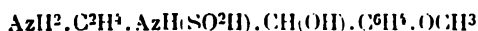
On termine la réaction en chauffant 1/2 h. au réfr. ascend., on filtre, on extrait la base par l'éther et on fract. dans le vide. $\text{V} = 100$ ($\text{H} = 25^{\text{mm}}$). Liq. jaunâtre à odeur chlorée aromatique qui se résinifie peu à peu; sol. dans H^2O avec form. d'éthylène diamine et de SO^3H^2 , sol. dans l'alc. — La même base s'obtient en traitant par SOCl^2 du $\text{C}^2\text{H}^4\text{AzH}^2\cdot\text{HCl}^2$ en susp. dans C^2H^6 . — La thionylaniline en sol. étherée, transf. $\text{C}^2\text{H}^4(\text{AzH}^2)^2$ en un corps jaune instable. SO^2 sec agit sur une sol. étherée d'éthylène diamine en donnant de l'ac. *éthylènedithionamique* $\text{C}^2\text{H}^4\cdot(\text{AzHSO}^2\text{H})^2$, ppté blanc, crist. hygroscopique, qui perd rapidement SO^2 en se transf. en ac. *éthylènedithionamique* $\text{AzH}^2\cdot\text{C}^2\text{H}^4\cdot\text{SO}^2\text{H}$ ou



masse blanche hygroscop. qui se déc. sans fondre. — SO^2 en sol. réagit sur $\text{C}^3\text{H}^4(\text{AzH}^2)^2$ en vase clos, à 180° , en donnant du S et des prod. mal définis. En sat. de SO^2 une sol. alc. d'éthylènediamine et ajoutant une quant. équiv. de $\text{C}^6\text{H}^5\text{CHO}$, on obt. un ppté jaunâtre qui crist. dans l'alc. en paillettes fus. à 169° , sol dans H^2O , insol. dans l'éther et C^6H^6 . Ce composé a la formule



Il se déc. à froid en sol. et donne SO^2 quand on le traite par SO^2H^2 dil. La *comb. corresp. avec l'ald. salicylique* est une poudre crist. jaunâtre, sol. dans H^2O , peu sol. dans l'alc., ins. dans l'éther. La *comb. avec l'ald. anisique*



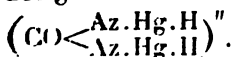
crist. dans l'alc. bouil. en aig. blanches, f. à 166° ; celle avec l'ald. *cinnamique* est un ppté jaunâtre peu stable, qui se déc. en f. vers 165° . La *comb. avec le furfurol* crist. en aig. jaunâtres, f. à 153° . — En traitant par SOCl^2 (2 mol.) une sol. étherée de triméthylènediamine, on obt. la *thionyltriméthylènediamine* $\text{CH}^2.(\text{CH}^2.\text{Az}=\text{SO})^2$ qu'on purif. comme la précéd. Liq. jaune d'or, V. = 117° (II = 26^{mm}); odeur arom. piquante, sol. dans H^2O avec déc. en triméthylène-diamine et SO^2H^2 . — L'ac. *thionamique* corresp. n'a pu être isolé; on a prép. les comb. corresp. avec l'ald. *benzoïque* (F = 102°), avec l'ald. *salicylique* (poudre hygrosc. jaune clair, fus. à 104°) avec les ald. *anisique* et *cinnamique* et le furfurol.

P. FRETNDLER.

Sur le m.-aluminate de triéthylsulfine; Hugo ALVISI (*Rendiconti dei Lincei*, 1896, t. 2, p. 407; 31.8.96). — Si l'on fait réagir au réfrigérant ascendant : 36 gr. de triéthylsulfine, 400 gr. H^2O et 9 gr. Al. métallique, il se forme $\text{C}^2\text{H}^6.\text{H}^2$ et le m.-aluminate de triéthylsulfine. — Le méta-aluminate $\text{C}^2\text{H}^6.\text{SO}.\text{OAl}$ n'est stable qu'en sol. aqueuse.

G. F. JAUBERT.

Combinaison mercurielle de l'urée et ses sels; G. RUSPAGGIARI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 1; 20.10.96). — L'auteur désigne la combinaison suivante sous le nom de mercurio-urée :



L'hydrate de mercurio-urée CO.AzHg.HOH^2 est identique avec le corps $\text{CO}(\text{AzH}^2)^2.2\text{HgO}$ de Liebig. — L'auteur a obtenu cette

combinaison par l'action d'oxyde de Hg fraîchement précipité sur une sol. bouill. de $\text{CO}(\text{AzH}^2)^2$.

Chlorure de mercurio-urée $\text{CO}(\text{AzHg})^2\text{HCl}^2$, est insoluble dans H^2O , se forme quand on ajoute à une sol. de 1 mol. d'urée 2 mol. de bicarbonate de Na et 2 mol. de HgCl^2 . — Si l'urée est en excès, il se forme la comb. $\text{CO}(\text{AzHgHCl})^2$. $\text{CO}(\text{AzH}^2.\text{HCl})^2$. — Le nitrate $\text{CO}(\text{AzHgAzO}^3\text{H})^2$ a aussi été préparé, de même le sulfate $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Az.HgH} \\ \text{Az.HgH} \end{smallmatrix} \text{SO}^4$.

G. F. JAUBERT.

Sur la méthyliminoxytriazine; Adriano OSTROGOVICH (*L'Orosi*, t. 19, p. 397; 12.96). — Par l'action de l'acétyluréthane sur la guanidine, il se forme la méthyliminoxytriazine. On chauffe un mélange intime de 6 gr. d'acétyluréthane et de 5 gr. de carbonate de guanidine en tube scellé à 135-140°. Rendement, 20-25 0/0.

G. F. JAUBERT.

Combinaisons cuproammoniacales nouvelles; I. GUARESCHI (*Accademia di Torino*, t. 32, p. 100; 13.12.96). — Si l'on mélange une sol. concentr. de cyanméthylglutaconimine avec une sol. de SO^4Cu dans un excès de AzH^3 , on obtient un précipité de cyanméthylglutaconimine-cuproammoniacale.

L'auteur étudie un certain nombre de ces combinaisons.

G. F. JAUBERT.

Action du zinc-éthyle sur le chloriodure de phényle; Arthur LACHMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 887; 26.4.97). — $\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$ réagit énergiquement sur le chloriodure de phényle. Si l'on opère en présence de benzène ou de xylène, on obtient un comp. d'addition suivant l'éq. $\text{C}^6\text{H}^5\text{I}.\text{Cl} + \text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2 = \text{C}^6\text{H}^5\text{I}.\text{Zn}(\text{C}^2\text{H}^5)^2 + \text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$. Ce comp. se présente sous la forme de paillettes jaunes qui se décomp. complètement par H^2O , avec mise en liberté de benzène mono-iodé.

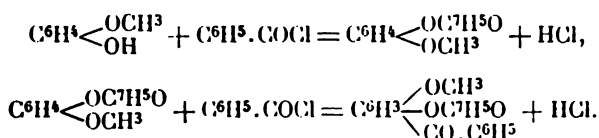
P. FREUNDLER.

Sur le tétrabromure de naphthalène $\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Br}^4$; W. R. ORNDORFF et C. B. MOYER (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 262; 22.4.97). — On connaît deux tétrachlorures de naphthalène. — L'action de Br sur le naphthalène ne paraît donner naissance qu'à un tétrabromure. On broie 100 gr. de naphthalène avec 200 cc. de NaOH à 4 0/0, on ajoute de la glace, puis 150 gr. de Br. par petites portions. Il ne se dégage pas de HBr. Le produit est traité par l'alc. tiède pour

enlever le naphthalène et les dérivés bromés par substitution. Le résidu crist. dans CHCl_3 en prismes clinorhombiques non isomorphes avec le tétrachlorure, f. à 111° en perdant Br et HBr; insol. dans H_2O , l'éther, l'ac. acétique et l'alc. froid, sol. dans CS_2 , CHCl_3 et C_6H_6 bouil. — En le chauffant, on le transf. en dibromonaphthalène 1.4 et en α -bromonaphthalène; avec KOH alc. bouil., il se forme seulement de l' α -bromonaphthalène; AzO^3H l'oxyde en donnant de l'ac. phtalique.

P. FREUNDLER.

Dérivés de la benzophénone; P. BARTOLETTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 280; 31.3.97). — L'auteur a simplifié la préparation du benzogaiacol et le prépare en une seule opération. On chauffe dans un récipient fermé par un tube à CaCl_2 : 10 gr. de gaiacol, 18 gr. de chlorure de benzoyle et 8 gr. de ZnCl_2 . On chauffe au B.-M. jusqu'à complet dégagement de HCl :

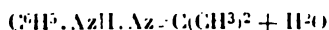


Le produit obtenu est d'abord traité 24 h. avec de la soude, puis saponifié directement avec KOH alcoolique.

$\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO}\cdot\text{C}^6\text{H}_3\begin{smallmatrix} \text{OCH}^3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, crist. jaunes F. 131° . — Le dérivé acétylé se prépare au moyen de l'anhydride acétique F. 105° , insol. dans KOH, se transforme en dioxybenzophénone sous l'influence de HI. — *Benzovératrol* $\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}_3(\text{OCH}^3)_2$ (1.2). F. $101\text{-}102^\circ$. Peut être obtenu directement par l'action de $\text{C}^6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ sur le vératrol ou par éthérisation du benzogaiacol. — *Dinitrobenzovératrol*, crist. jaunes F. 188° . — *Dioxybenzophénone*, prép. d'après les indications ci-dessus. F. 134° ; donne une réaction verte avec Fe^2Cl^6 et un dérivé benzoylé F. 95° .

G. F. JAUBERT.

Contribution à l'étude des hydrazones aromatiques des cétones; A. ARNOLD (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1015; 10.5.97). — L'acétonephénylhydrazone forme un hydrate



qui crist. en aig. fus. à $15\text{-}16^\circ$. L'hydrazone elle-même f. à 42° . Elle réagit à froid sur l'isocyanate de phényle en donnant une comb.

SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. XVIII, 1897. — Trav. étrang.

61

crist. en aig. blanches, f. à 190°, peu sol. dans la plupart des diss. On obt. des subst. anal. en chauffant les hydrazones de la méthyléthylcétone et de l'ald. éthylique avec le même isocyanate.

— La *semicarbazide* $C^6H^5.Az \begin{smallmatrix} < Az=C.(CH^3)^2 \\ CO.AzH^2 \end{smallmatrix}$ se prép. en traitant

l'acétonephénylhydrazone par les quant. calc. de cyanate de K et de HCl. Aig. blanches, f. à 140°, sol. dans l'alc., qui sont déc. par H^2O bouil. — La *phénylsulfosemicarbazide* de l'éthylméthylcétonephénylhydrazone crist. en fines aig. f. à 174°, sol. dans les diss. org. et SO^4H^2 dil. chaud, insol. dans H^2O et les alcalis. — La *phénylsemicarbazide* corresp. crist. en paillettes f. à 168°. — Le *chlorh. d'acétone-p.-tolylhydrazone* $CH^3.C^6H^4.AzH.Az=C(CH^3)^2HCl$ est en fines aig. f. à 135°; le *bromh.* f. à 195°; l'*azotate* est égal. crist. — La *phénylsulfosemicarbazide* (hydrazone et isosulfocyanate de phényle, à 120°, 6 h.) $CH^3.C^6H^4.Az \begin{smallmatrix} < Az=C.(CH^3)^2 \\ CS.AzH.C^6H^5 \end{smallmatrix}$ crist.

en aig. blanches, f. à 164°.

P. FREUNDLER.

Sur la constitution de quelques hydrazones; Paul C. FREER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 736; 12.4.97). — En bromant l'acétone-phénylhydrazone en sol. étherée, on obt. le *bromh. de l'acétone-p.-bromophénylhydrazone*; la base corresp. crist. fac. dans l'alc. méthylique et la ligroïne. Si l'on évap. cette sol. à froid dans un courant de CO^2 , on obt. des prismes jaunes à reflet rouge, f. à 33°, qui détonent par chauffage sur une lame de Pt. Cette subst. est du *p.-bromobenzène-azo-isopropylène*; traitée par Br en sol. dans $CHCl^3$, elle donne un *perbromure* $C^6H^3Az^2Br^6$, qui crist. dans l'alc. en rhomboèdres jaunes f. à 91° avec déc. Un 2° *perbromure* $C^6H^3Az^2Br^5$ crist. en aig. f. à 102°; ces deux comp. sont transformés par l'amalgame en acétone-p.-bromophénylhydrazone. H^2O bouil. les décomp. — Br transf. l'acétophénonephénylhydrazone en *acétophénone-p.-bromophénylhydrazone*, qui s'oxyde à l'air en donnant un comp. jaune explosif f. à 48° avec décomp., que Br transf. en un perbromure jaune f. à 180°.

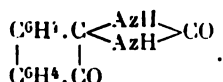
P. FREUNDLER.

Trichlortriméthylphloroglucine et trichlortriméthylpyrogallol; P. BARTOLETTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 289; 31.3.97). — Si l'on fait réagir un courant de Cl sur de la triméthylphloroglucine en sol. acétique, on obtient plusieurs produits chlorés. — Si l'on opère à chaud, on n'obtient qu'un seul produit: la trichlortriméthylphloroglucine, aiguilles blanches F. 130-131°, difficilement volatile avec les vap. d' H^2O . — Cette subst. est identique au

produit de la réaction du perchlorure de Ph sur la méthylhydrocotoïne et la méthylprotocotoïne. Si l'on chlorure à froid en sol. acétique du triméthylpyrogallol, on obtient du trichlorotriméthylpyrogallol, aiguilles sétacées F. 54°, difficilement sol. dans H²O et peu volatiles avec les vap. d'H²O.

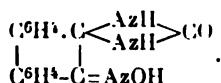
G. F. JAUBERT.

Action de l'urée sur les quinones ; Sira GRIMALDI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 228 ; 31.3.97). — *Mono-urécine de la phénanthrène-quinone*



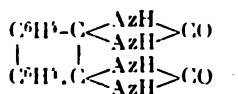
Aiguilles blanches F. 299°, s'obtiennent de la façon suivante : 4^{gr},16 de phénanthrène-quinone, 1^{gr},2 d'urée et 100 cc. d'ac. acétique sont chauffés 24 h. à l'ébullition.

L'oxime



F. 200-202°, prouve la présence du groupe CO, se transforme en comb. dinitrée par l'action de HAzO³ à chaud.

Si l'on prend un excès d'urée (3 fois le poids de la quinone) et que l'on chauffe à 250°, on obtient la diurécine



insol. dans les solvants ordin.

L'auteur a préparé encore tous ces dérivés avec la β-naphtoquinone, la quinone, l'anthraquinone ; il a encore préparé les thio-urécines correspondantes.

G. F. JAUBERT.

Action des mercaptides sur les quinones ; H. S. GRINDLEY et J. L. SANINIS (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 290 ; 22.4.97). — L'alc. sodé se fixe sur les quinones en donnant des hémiacétals. — De même, le mercaptide de Na (6 mol.) réagit en sol. éthérée sur la dichlorophénoxyquinone (1 mol.), à froid ou au B.-M. en donnant une subst. jaune crist. très peu stable ; la sol. aq. se décomp. rapidement en donnant un ppté crist. verdâtre qui const. la *tétrathioéthylquinone* C⁶H²(SC²H⁵)⁴ ; aig. vert foncé, f. à 90°, sol. dans CHCl³, C⁶H⁶, CH³.CO²H, CS², CH³OH, C²H⁵OH et l'éther ; insol.

quée ci-dessus, on remplace l'éther méthylsalicylique par l'aldéhyde, on obtient la picrylsalicylaldéhyde $C^6H^2(AzO^2)^3.O-C^6H^4.CHO$. F. 154°, crist. jaunes. Son hydrazone F. 217°.

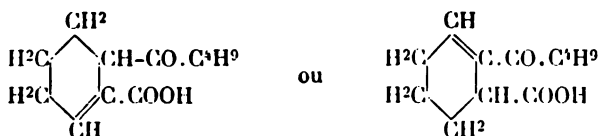
G. F. JAUBERT.

Constitution de l'acide tannique ; Hugo SCHIFF (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 90 ; 21.11.96). — La formule de l'acide tannique proposée par l'auteur, contient 6 groupes OH et devrait donner un dérivé hexacétylé. L'auteur, dans tous ses essais, n'a jamais obtenu qu'un dérivé pentacétylé, même en agissant en présence d'un excès d'anhydride ou de chlorure de Zn sec. La constitution de l'acide tannique est donc remise en question.

G. F. JAUBERT.

Produits de décomposition de l'acide sédanonique ; CIAMICIAN et SILBER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 501 ; 22.3.97). — Sous l'influence de la transposition de Beckmann, la sédanonoxime donne un corps F. 171° qui, par hydrolyse, au moyen de H^2SO^4 , donne de la butylamine et de l'ac. Δ^2 -tétrahydrophthalique.

Si l'on admet que la double liaison n'est pas déplacée par cette transposition et que l'anneau cyclohexénique ne se forme pas au moment de la transposition, on obtient pour l'acide sédanonique l'une des formules :

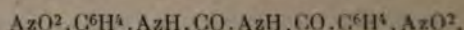


Transposition de la sédanonoxime (ac. Δ^2 -n.-butylamine-tétrahydrophthalique) $C^6H^8 \begin{smallmatrix} CO-AzH.C^4H^9 \\ \diagdown \\ COOH \end{smallmatrix}$. — On dissout 5 gr. de sédanonoxime dans 25 gr. de H^2SO^4 concentré ; on chauffe un peu et précipite par H^2O . On fait crist. dans l'alcool. Prismes F. 171°. 11 gr. d'oxime donnent 9^{gr},5 du produit de transposition. — Pour décomposer ce dernier corps en ac. et butylamine, on en chauffe 2 gr. avec 20 cc. d' H^2SO^4 1/20 à 120-130°. On isole la base au moyen du chloroplatinate. La sol. acide contient l'ac. Δ^2 -tétrahydrophthalique.

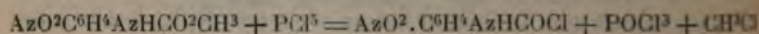
G. F. JAUBERT.

Sur l'action de l'éthylate de sodium sur les bromamides ; S. E. SWARTZ (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 319 ; 22.4.97). — $NaOC^2H^5$ réagit à 100° en sol. benzén. sur la succinimide bromée en donnant de la succinimide. — En sol. alc. avec la benzamide

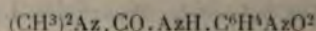
bromée, on obt. un mél. de benzamide, de phényluréthane et de phénylbenzoylurée. — Avec la *p.-nitrobenzamide bromée*, il se forme de la *s.-p.-nitrophényl-p.-nitrobenzoylurée*



aig. jaunes, f. à 256°, insol. dans l'alco. froid, de la *p.-nitrobenzamide* et de l'uréthane corresp. — L'*o.-nitrophényl-o.-nitrobenzoylurée* $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzH.CO.AzH.CO.C}^6\text{H}^4.\text{AzO}^2$, obtenue de la même façon, crist. en aig. blanches, f. à 220°, sol. dans les diss. organ. — Avec la *m.-nitrobenzamide bromée*, on obt. du *m.-nitrophényluréthane*, crist. en aig. jaunes, fus. à 65°, sol. dans les diss. organ., insol. dans H^2O . — Avec la *succinimide bromée*, en sol. alc., il se forme du *succinyl-β-uréidopropionate diéthylique* $\text{C}^2\text{H}^5.\text{CO}^2.\text{CH}^2\text{CH}^2.\text{AzH.CO.AzH.CO.CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}^2.\text{C}^2\text{H}^5$, f. 78°. En sol. conc., il y a princ. réduction de l'amide bromée, et en sol. dil., formation d'uréthane. — PCl^5 réagit sur le méthyl-*o.-nitrophényluréthane* pour donner de la *chloroformo-o.-nitranilide*



aig. f. à 47°, sol. dans les diss. organ. Ce comp. donne, avec H^2O , de l'*o.-nitraniline*; avec CH^3OH , du méthyl-*o.-nitrophényluréthane*, etc. Chauffé dans un courant d'air sec, il donne de l'*isocyanate d'o.-nitrophényle* $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4\text{AzCO}$; aig. blanches, f. à 41°, sol. dans les diss. organ. — Traité par l'alco. isopropylique, il donne de l'*o.-nitrophénylcarbamate d'isopropyle* $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH.CO}^2\text{C}^3\text{H}^7$ en cubes jaunes, f. à 120°; l'*éther isobutylique*, f. à 130°, celui d'*amyle normal* à -5°; celui du *glycol* $\text{AzO}^2\text{C}^6\text{H}^4\text{AzH.CO}^2\text{C}^2\text{H}^4\text{OH}$ est jaune, f. à 72°, sol. dans tous les diss.; l'*éther neutre* f. à 160° et est insol. dans H^2O . — La *mononitro-o.-carbanilide* f. à 170°; la *nitrophénylurée* à 181°; la *s.-o.-nitrophényl-o.-tolylurée* à 189°. — La *diméthyl-o.-nitrophénylurée*



est visqueuse. — La *chloroformo-p.-nitranilide* est une masse blanche qui perd HCl à 44° et se transf. à 175° en *isocyanate de p.-nitrophényle*, aig. blanches, f. à 44°. — L'*isopropyl-p.-nitrophényluréthane*, f. à 78°, et le *dér. isobutylique* à 72°.

P. FREUNDLER.

Sur l'hydrolyse des amides d'acide; Ira REMSEN (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 319; 22.4.97). — L'auteur a montré antérieurement que, lorsqu'un noyau aromatique renf. deux groupes en posi-

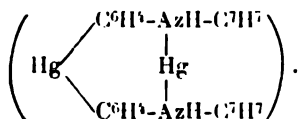
tion 1.2., l'un de ces groupes étant oxydable isolément, l'autre ne l'étant pas, ce dernier exerce une influence protectrice sur le premier. Ainsi l'o-nitrobenzamide n'a été saponifiée que très faiblement (60/0) par un ac. minéral, au bout d'un temps qui a suffi pour saponifier complètement les isomères méta et para. L'auteur se propose de comparer sous l'influence protectrice des différents atomes et groupements.

P. FREUNDLER.

Remarque sur la fixation d'iodure de méthyle sur la nitrosodiméthylaniline; Ludwig KNORR (*D. ch. G.*, t. 30, p. 933; 10.5.97). — 5 gr. de nitrosodiméthylaniline dissoute dans 120 p. de benzène pur sont addit. d'iodure de méthyle (15 p.). Il se forme peu à peu un ppté verdâtre répondant à la form. $C^6H^{10}Az^2O.CH^3I$ qui f. à 125° et se déc. à 160° ; la sol. dans H^2O est brune, neutre, et donne, avec AgO^3Ag un ppté de AgI. — Ag^2O met la base en liberté. NaOH dédouble le prod. d'addition en nitrosophénol et en diméthylamine. Celui-ci se rapproche donc par ses propriétés des pseudo-iodométhylates.

P. FREUNDLER.

Combinaisons mercuriques de la benzylaniline; L. PRUSSIA (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 14; 20.10.96). — La benzylaniline se combine au mercure, aussi bien par son noyau que par le résidu ammoniacal, pour donner un composé compliqué de la formule



G. F. JAUBERT.

Sur l'o-nitro-p-phénylènediamine; C. BULOW et E. MANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 977; 10.5.97). — L'un des auteurs a constaté que par l'action du nitrite de soude sur l'o-nitro-p-phénylènediamine en solution acide, un des groupes amido seul est susceptible de se diazoter et que le second groupe amido peut être ensuite diazoté lorsque le premier produit de la diazotation a été copulé. Ce phénomène a été attribué à l'influence du groupe nitro car on sait que la base non nitrée se comporte différemment et les auteurs ont étudié de plus près les propriétés de cette base. Tandis que la p-phénylènediamine se laisse facilement benzoyler dans les deux groupes amido, la base nitrée ne fournit qu'un dérivé monobenzoylé par la méthode de Schotten-Baumann, le même qu'on obtient en saponifiant par la potasse alcoolique la nitrodibenzoyl-p-phényl-

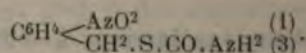
lènediamine. L'anhydride acétique et le chlorure d'acétyle agissent de la même manière que le chlorure de benzoyle sur la solution de la base ou de ses sels. La saponification d'un groupe acétyle de la nitrodiacétyl-p.-phénylènediamine est très facile tandis que la saponification du second groupe l'est beaucoup moins. Le groupe acétyle plus stable est renfermé dans le groupe amide qui est le plus facilement attaqué par le nitrite de soude et qui est par conséquent doué de la plus grande basicité.

En réduisant le dérivé nitrodiacétylé les auteurs ont obtenu le p-diacétyltri-aminobenzène qui par l'action du nitrite de soude en solution acétique fournit la *diacétylaminobenzène-azimide* laquelle perd facilement en solution acétique et à la température ordinaire le groupe CO-CH_3 pour se transformer en *monoacétylaminobenzène-azimide*.

F. REVERDIS.

Sur les bases m-nitrobenzyliques; Ed. LUTTER (*D. ch. t.* 30, p. 1065; 10.5.97). — L'auteur a étudié quelques produits dérivés du chlorure de m-nitrobenzyle et de l'alcool m-nitrobenzylique dans le but de combler les lacunes qui existent dans l'étude des composés nitrobenzylés de la série meta.

Il a obtenu par réduction de l'alcool m.-nitrobenzylique l'alcool m.-amidobenzylique, $F = 97^\circ$, dont il a préparé les dérivés monoacétylé, $F = 106-107^\circ$ et diacétylé, $F = 67^\circ$. En faisant réagir le sulfocyanure de potassium sur le chlorure de m.-nitrobenzyle il forme le sulfocyanure de m.-nitrobenzyle $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{AzO}^2 \\ \text{CH}^2\text{S.CAz} \end{smallmatrix}$ $F = 75-76^\circ$, qui, sous l'action de H_2SO_4 se transforme en *éthyl m.-nitrobenzylique de l'acide carbaminethiolique*



Ce dernier traité pendant deux heures avec HCl donne le m.-nitrobenzylmercaptan $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{AzO}^2 \\ \text{CH}^2\text{SH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (3) \end{smallmatrix}$, $F = 11$ à 12° que les agents oxydants transforment en disulfure $(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{AzO}^2 \\ \text{CH}^2\text{S} \end{smallmatrix})^2$, $F = 103-104^\circ$. L'auteur décrit aussi les produits de réduction des dérivés ci-dessus. En dissolvant le m.-nitrobenzylmercaptan dans l'alcool méthylique et ajoutant à froid à cette solution une solution de m-thylate de sodium il a obtenu le sulfure de m.-nitrobenzylmethylthyle $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{AzO}^2 \\ \text{CH}^2\text{S.CH}_3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (3) \end{smallmatrix}$ qui possède le même $F = 103-104^\circ$ que le disulfure de m.-nitrobenzyle et dont il a également préparé

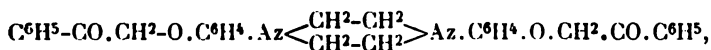
le produit de réduction. Lorsqu'on dissout le m.-nitrobenzylmercaptan dans l'alcool méthylique et qu'on ajoute à la solution refroidie la quantité calculée de méthylate de sodium puis au bout de quelque temps la quantité correspondante de chlorure de m.-nitrobenzyle en solution dans l'alcool méthylique, il se forme le *sulfure de m.-nitrobenzyle* $\left(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{AzO}^3 (1) \\ \text{CH}^2 (3) \end{smallmatrix} \right)_2 \text{S}$, feuillets presque blancs, soyeux, F = 109-110°.

F. REVERDIN.

La base de l'hypnoacétine et ses dérivés ; G. VIGNOLO (*Rendiconti dei Lincei*, 1897, t. 4, p. 70 ; 31.1.97). — Si l'on fait bouillir en sol. alc. pendant 2-3 h. au réfrigérant ascendant la monobromacétophénone $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH}^2\text{Br}$ avec la comb. potassée de l'acétyl-p.-aminophénol, on obtient avec 10 0/0 de rendement l'hypnoacétine, feuillets incol. F. 180°, presque insolubles dans H^2O . — HCl saponifie l'hypnoacétine ; le produit de la réaction donne avec HAzO^3 une couleur violette qui passe au rouge avec H^2SO^4 . — Si l'on alcalinise par KOH le produit de la saponification, il se précipite de l'acétophénone-p.-aminophénoléther $\text{AzH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{.O.CH}^2\text{-CO-C}^6\text{H}^5$. Base F. 95° crist. dans C^6H^6 . Réduit la liqueur de Fehling. Son chlorhydrate F. 201°, son sulfate acide F. 188°, son sulfate neutre F. > 210°, son nitrate F. 106°, son picrate F. 177°, son dérivé benzoylé F. 166°, son hydrazone F. 128°.

G. F. JAUBERT.

Base de l'hypnoacétine et ses dérivés ; G. VIGNOLO (*Rendiconti dei Lincei*, t. 4, p. 122 ; février 97). — On fait réagir à 145° des quantités équimoléculaires de bromure d'éthylène et d'acétophénone-p.-aminophénoléther en présence d'acétate de soude. Il se forme ainsi le di-p.-oxyacétophénonepipérazine



poudre blanche cristalline.

En faisant réagir au B. M. le chlorhydrate de l'acétophénone-p.-aminophénoléther sur du cyanate de potasse, on obtient une urée $\text{AzH}^3\text{-CO.AzH.C}^6\text{H}^4\text{.O.CH}^2\text{-CO.C}^6\text{H}^5$. Aiguilles sensibles à la lumière, F. 160°.

Ces substances sont des antithermiques, analgésiques et hypnotiques.

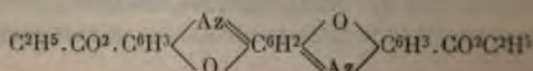
G. F. JAUBERT.

Études dynamiques sur la formation des azoïques; Heinrich GOLDSCHMIDT et Auguste MERZ (*D. ch. G.*, t. 30, p. 670, 12.4.97).

— *Vitesse de formation des amido-azoïques.* La vitesse de form. du méthylorange a été détermin. en faisant agir à froid le chlor. de diméthylaniline sur l'ac. p.-diazobenzène-sulfonique en sol. aq. à 20°. On prélève de temps en temps 50 cc. du mél., on ajoute un excès de SO^3H^2 à 33 0/0; on met en communic. avec un app. de Stadel et l'on dose Az en volume. Pour le détail de la discussion de l'équation, voyez le mém. orig. Le résultat est le suiv.: *Le temps nécessaire pour la form. d'un certain 0/0 d'amido-azoïque ne dépend que de la nature des subst. mises en réaction, mais non de leur concentration.* — *Vitesse de formation des oxyazoïques.* On fait agir l'acide diazobenzènesulfonique sur une sol. alcaline de phénol, et l'on opère les titrations comme dans le cas précédent. *Le temps nécessaire à la copulation est d'autant plus grand que les 2 réactifs sont plus concentrés.* (Les essais ont été faits avec le phénol, les crésols o. et m., le β -naphтол, le thymol et la résorcine). Un excès d'alcali ralentit la réaction. De même, dans le 1^{er} cas, l'amine agit par elle-même, car un excès de HCl provoque le même ralentissement.

P. FREUNDLER.

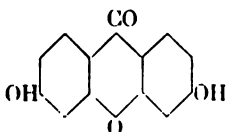
Sur quelques composés oxyazoïques nouveaux et sur les dérivés de la triphényldioxazine; K. AUWERS et H. ROHRIG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 988; 10.5.97). — Le *m.-nitro-p.-oxybenzoate de méthyle* s'obt. en chauffant le salicylate de méthyle 1 h. au B.-M. avec AzO^3H dil. Aig. jaunes f. à 75-76°. En réd. l'éther éthylique par l'amalgame d'Al., en présence d' H^2O et d'alc., on obt. le *m.-amido-p.-oxybenzoate d'éthyle*, qui crist. dans C^6H^6 en aig. f. à 101°, sol. dans les diss. org. L'éther méthylique cristallise dans CHCl^3 en prismes f. à 111°. L'ac. corresp. $\text{C}^7\text{H}^7\text{AzO}^3 + \text{H}^2\text{O}$ crist. dans H^2O en prismes grisâtres. L'ac. anhydre f. à 201°, insol. dans l'éther, la ligroïne, CHCl^3 et C^6H^6 , sol. dans l'alc. et l'ac. acétique bouil. et dans H^2O . Ses sels sont colorés en rouge cerise par AzO^3H conc. — En condensant cet ac. avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzO}$ en sol. acét., à froid, on obtient le *benzène-azo-p.-oxybenzoate d'éthyle* $\text{C}^{13}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}^3$ en aig. orangées f. à 105°, sol. dans les diss. org. et les alcalis. L'éther méthylique crist. en aig. orangées f. à 117°. L'ac. libre est en paillettes jaunes f. à 219-220°, peu sol. dans la ligroïne et C^6H^6 . Dans cette copulation, il se forme aussi du *triphényldioxazinedicarbonat d'éthyle*



qui crist. en paillettes cuivrées, solubles en bleu foncé dans SO^4H^2 conc. Chauffé avec de la phénylhydrazine, il se transf. en aig. jaunes sol. dans SO^4H^2 sans col. — L'éther diméthylque est en paillettes rougeâtres. — La condensation de l'amidonitrophénol avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzO}$ donne du *benzène-azo-p.-nitrophénol* en paillettes orangées f. à 151° , sol. dans les diss. organ., et de la *dinitro-triphényldioxazine*, en paillettes rougeâtres, sol. dans SO^4H^2 avec une col. bleue. — La *m.-nitro-p.-oxybenzaldoxime* crist. en aig. f. à 169° , peu sol. dans CHCl^3 , C^6H^6 et la ligroïne. Chauffée avec $(\text{CH}^3\text{CO})^2\text{O}$, 2 h., elle se transf. en *nitrile acétyl-m.-nitro-p.-oxybenzoïque* $\text{CH}^3\text{CO}^2.\text{C}^6\text{H}^3.(\text{AzO}^2)\text{CAz}$, f. à 113° ; par saponif. on obt. l'*o.-nitro-p.-cyanophénol* $\text{OH}.\text{C}^6\text{H}^3(\text{AzO}^2)\text{OH}$, paillettes jaunes f. à 145° , sol. dans les diss. organ. et dans H^2O bouil. Ce dernier se transf. en *o.-amido-p.-cyanophénol* (paillettes blanches f. à 158° , sol. dans H^2O et les diss. organ.), lorsqu'on le réduit par l'amalgame d'Al. — La condensation de cet amidocyanophénol avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzO}$ donne du *benzène-azo-p.-cyanophénol*, qui n'a pas été isolé à cause de son instabilité, et de la *dicyanotriphènedioxazine*, en paillettes cuivrées sol. en violet dans SO^4H^2 conc.

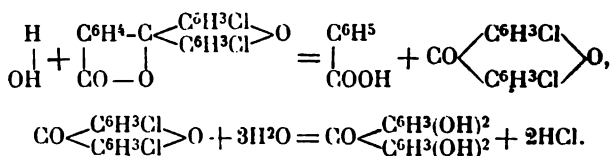
P. FREUNDLER.

Sur la 3.6-dioxyxanthone; Richard MEYER et A. CONZETTI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 969; 10.5.97). — Lorsqu'on fond avec la soude le chlorure de fluorescéine il se forme en même temps qu'une grande quantité d'acides carboxyliques (acides benzoïque et dioxybenzoylbenzoïque) et de résorcine, une substance crist. en fines aig. jaunes, douée du caractère phénolique; cette substance dont l'un des auteurs avait déjà remarqué la formation il y a quelques années, est en réalité constituée par la *di-o-di-p-tétraoxybenzophénone*, F. $193-195^\circ$; elle se dissout dans H^2SO^4 conc. en jaune et la solution chauffée légèrement devient instantanément incolore et acquiert par addition d'un alcali une fluorescence bleu-violet faible; il y a probablement dans ce cas suspension en même temps qu'élimination d'eau. Si l'on chauffe la tétraoxybenzophénone à $220-230^\circ$ au bain d'huile elle se transforme en *dioxyxanthone*



très probablement identique au composé obtenu comme produit

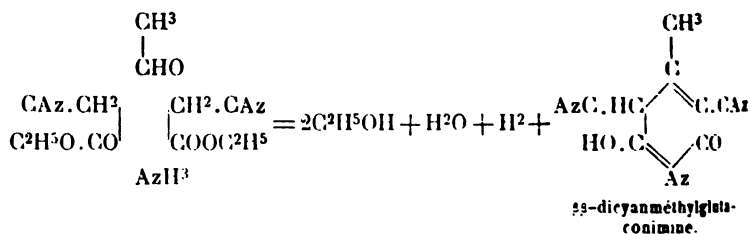
secondaire par A. Bistrzycki et St. v. Kostanecki, en chauffant l'acide β résorcylique avec l'anhydride acétique. Les auteurs supposent que la formation de la tétraoxybenzophénone dans la fusion du chlorure de fluorescéine a lieu, en vertu, des équations suivantes :



F. REVERDIN.

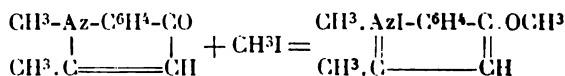
Sur quelques synthèses de dérivés pyridiques et sur la réaction de Hantzsch (*Rendiconti Acc. Torino*, t. 32, p. 11; 21.2.97). — Ce travail résume et complète les publications de Quenda, Pasquali, Grande et Sabbatini.

L'auteur est arrivé à la synthèse de dérivés de la pyridine par condensation de l'éther cyanacétique avec l'acétaldéhyde et l' AzH^3 , d'après la réaction :



G. F. JAUBERT.

Sur la fixation de l'iodure de méthyle sur la méthylquinaldone; Ludwig KNORR (*D. ch. G.*, t. 30, p. 922; 10.5.97). — La méthylquinaldone se comporte vis-à-vis de CH_3I comme l'antipyrine, car elle donne un pseudoiodométhylate

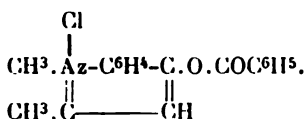


identique à celui de MM. Conrad et Fr. Eckhard (*D. ch. G.*, t. 30, p. 77). — Lorsqu'on chauffe ce comp. ou qu'on le traite par un alcali, on régénère la méthylquinaldone. — On prép. cet iodométhylate en chauffant 1 p. de méthylquinaldone avec 10 p. de CH_3I .

10 h. à 100°. Aig. fus. à 201°; rend. 96 0/0. La comb. s'effectue aussi à froid, et on peut rempl. la quinaldone par la γ -méthoxyquinaldine.

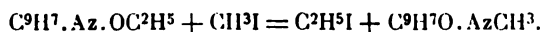
P. FREUNDLER.

Sur un produit d'addition de la méthylquinaldone avec le chlorure de benzoyle; Ludwig KNORR et Paul RABE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 927; 10.5.97). — 8 p. de méthylquinaldone en sol. dans C^6H^6 anhydre, exempt de thiophène, sont additionnés de 7 p. de chlorure de benzoyle. Il se ppte un produit d'addition en aig. rougeâtres qu'on lave avec C^6H^6 et l'éther. Sa formule est $C^{11}H^{11}AzO.C^6H^5COCl$. En chauffant rapid. cette subst., elle f. à 112°, se solidifie et f. de nouveau à 158-160°; NaOH, H^2O et l'alc. bouil.; la décomp. en ac. benzoïque et en méthylquinaldone. Les auteurs attribuent à ce corps la const. suivante :



P. FREUNDLER.

Sur l'action des iodures alcooliques sur les éthers oxygénés du carbostyrile et de l' α -oxy- γ -lépidine; Ludwig KNORR (*D. ch. G.*, t. 30, p. 929; 10.5.97). — Les éthers azotés des α -quinolones ne forment pas d'iodométhylates, tandis que les éthers oxygénés sont transf. lentement à froid, rapid. à chaud en éthers azotés :



— Ni la méthylquinolone, ni la méthyllépidone ne fixent CHI^3 ou C^2H^5I à la temp. ord. ou à 70°. — En chauff. 10 gr. d' α -éthoxyquinoléine avec 30 gr. CHI^3 , à 100°, 48 h., on obtient 7^{rr},8 de méthylquinolone, f. à 74°. — A 60°, il se forme seulement 5-10 0/0 de méthylquinolone; à la temp. ord., les rendements sont encore moins bons. — L'éthoxylépidine et la méthoxylépidine se comportent d'une façon anal. vis-à-vis des iodures de méthyle et d'éthyle. On peut admettre la form. d'un iodométhylate instable.

P. FREUNDLER.

Sur l'action de l'iodure de méthyle sur la phényl- α -méthoxy- γ -quinoléine; Ludwig KNORR et Eduard FERTIG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 937; 10.5.97.). — En chauffant la phényl- α -quinolone- γ (2p.) avec du perchlorure de phosphore (2,5 p.) et un peu d'oxychlorure à 130-140 au b. d'h. on obtient la *phényl- α -chloro- γ -quinoléine*

$$\text{C}^6\text{H}^5 \begin{cases} \text{CCl}=\text{CH} \\ | \\ \text{Az}=\text{C} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \end{cases}$$
 sous forme d'une masse crist. blanche, f. à 63-64°, sol. dans la ligroïne, l'alc., l'éther et le benzène, peu sol. dans H^2O . Vol. avec vap. d' H^2O . On diss. 5 p. de cette subst. dans de l'alc. méthylique absolu et on ajoute 1 p. de CH^3ONa , puis on chauffe 2 h. à 130-140°. Le prod. de la réaction est lavé avec NaOH ; il const. la *phényl- α -méthoxy- γ -quinoléine* qui crist. en aig. f. à 70°, sol. dans la ligroïne, le benzène, l'éther, l'alc. et les ac. dilués, insol. dans H^2O et les alcalis. — En chauffant 10 gr. de cette quinoléine avec 30 gr. de CH^3I , 10 h. à 90°, on obtient de la *méthyl-az-phényl- α -quinolone- γ* , crist. en paillettes blanches, f. à 85°, sol. dans l'alc, l'éther, C^6H^6 , CHCl^3 , $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$ et les ac. dilués, peu sol. dans la ligroïne, insol. dans H^2O . — Cette quinolone n'est pas volatile avec les vap. d' H^2O .

P. FREUNDLER.

Combinaisons mercuriopipéridiniques; CERDELLI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 18; 20.16.96). — Ces combinaisons prennent naissance en faisant réagir de l'oxyde jaune de Hg sur une solution bouillante de sulfate de pipéridine.

G. F. JAUBERT.

Actions des divers chlorures de phosphores sur quelques dérivés oxygénés du pyrrodiazol; Amerigo ANDREOCCHI (*Rendiconti dei Lincei*, t. 4, p. 114; février 97). — En faisant réagir le PCl^5 sur la phényl-méthyl-pyrrodiazolone à 150°, on obtient deux subst. isomères $\text{C}^6\text{H}^5\text{ClOAz}^3$. Leur constitution a été établie par oxydation au moyen du KMnO^4 .

La chlorphénylpyrrodiazolone F. 259° s'obtient directement par l'action de PCl^5 sur la phénylpyrrodiazolone. — Si l'on fait réagir un mélange de PCl^5 et POCl^3 , on obtient les produits suivants en partant de la phényl-(1)-pyrrodiazolone-(5): Chlorphényl-(1)-chlor-(5)-pyrrodiazol. Feuillet F. 70°. — Phényl-(1)-chlor-(5)-pyrrodiazol. Prismes F. 54°. — Ces deux comb. sont insol. dans H^2O , volatiles avec les vap. d' H^2O et peuvent être séparées par ce moyen. — Phényl-(1)-pyrrodiazol F. 47°. Eb. 266°. — Chlorphényl-(6)-pyrro-diazol F. 133°. Feuillet brillant sol. dans H^2O acidulée.

G. F. JAUBERT.

Action de PCl^5 sur les dérivés du pyrrodiazol; A. ANDREOCCHI (*Rendiconti dei Lincei*, 1897, t. 4, p. 217). — Déjà paru dans la *Gazz. chim.*

G. F. JAUBERT.

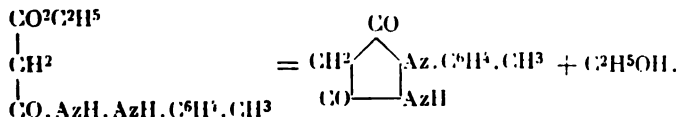
Sur quelques dérivés de la phényl-1-pyrazolidone-3.5 et sur la p.-tolyl-1-pyrazolidone-3.5 ; Th. ASHER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1018 ; 10.5.97). — L'auteur décrit quelques dér. de la phényl-1-pyrazolidone-3.5 de A. Michaelis et Burmeister (*D. ch. G.*, t. 25, p. 1502). La phényl-1-méthoxybenzylidène-4-pyrazolidone-3.8

$\text{C}^6\text{H}^5\text{.Az} \begin{cases} \text{AzH-CO} \\ \text{CO-C=CH.C}^6\text{H}^5\text{.OCH}^3 \end{cases}$ s'obt. en chauffant la pyrazolidone prin. avec l'ald. anisique. Crist. rougeâtres, f. à 246°, insol. dans H^2O , sol. dans l'alc. et l'ac. acétique bouil. La comb. avec l'ald. cinnamique est en aig. rouges f. à 252°. — La phényl-1-

dibromo-4.4-pyrazolidone-3.6 $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} \begin{cases} \text{AzH.CO} \\ \text{CO-CBr}^2 \end{cases}$ se prép. en

bromant la pyrazolidone en sol. dans CHCl^3 . Aig. jaune d'or, f. à 243°, insol. dans H^2O , sol. dans CHCl^3 , l'alc. bouil. et NaOH dil. En chauffant cette dern. sol. avec CHCl^3 , il se forme un prod. de condens. complexe $\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}^3\text{O}^2)^3$ en aig. jaunes f. à 303°. —

La p.-tolyl-1-pyrazolidone $\text{CH}^3\text{.C}^6\text{H}^4\text{Az} \begin{cases} \text{AzH-CO} \\ \text{CO-CH}^3 \end{cases}$ s'obt. en traitant par NaOH la tolylhydrazide du malonate d'éthyle :



Paillettes blanches f. à 204°, sol. dans l'alc. et l'éther bouillant et dans AzH^3 en formant un sel d' AzH^4 . Le sel $\text{C}^{10}\text{H}^9\text{Az}^3\text{O}^2\text{.Ph.OH}$ est une poudre jaune insol. dans H^2O . — La tolylbenzylidènepy-

razolidone $\text{CH}^3\text{.C}^6\text{H}^4\text{Az} \begin{cases} \text{AzH-CO} \\ \text{CO-C=CH.C}^6\text{H}^5 \end{cases}$ crist. en aig. rouges f. à 253°, sol. dans l'ac. acétique bouillant. La tolyl-isopropylène-4-pyrazolidone (comb. avec l'acétone) est en aig. jaunes sol. dans l'alc., f. à 171°. — La tolyl-isonitroso-4-pyrazolidone

$\text{CH}^3\text{.C}^6\text{H}^4\text{.Az} \begin{cases} \text{AzH-CO} \\ \text{CO-C=Az.OH} \end{cases}$, obt. en traitant la pyrazolidone

par AzO^2H , crist. en aig. rouges f. à 182°, peu sol. dans H^2O bouil., sol. dans l'ac. acét. et les alcalis. — La p.-tolyl-pyrazolidone-phénylhydrazone-4 s'obt. en traitant la pyrazolidone en sol. alc. par $\text{C}^6\text{H}^5\text{.Az=Az.Cl}$. Paillettes jaune d'or, f. à 234°, sol. seulement dans l'ac. acétique et NaOH dil. bouil. — La p.-tolyl-

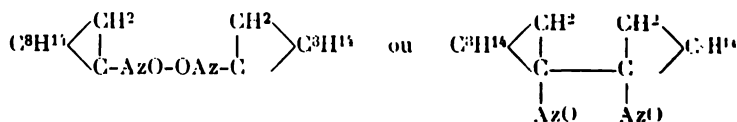
dibenzoylpyrazolidone $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Az} \begin{cases} \text{Az}(\text{COC}_6\text{H}_5) - \text{CO} \\ \text{CO} - \text{CH} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5 \end{cases}$

crist. en paillettes blanches f. à 133°. — La tolyl-4-dibromo-4-pyrazolidone-3.5 est en prismes durs fus. à 174°, sol. dans les diss. org. et NaOH dil. — En chauffant la pyrazolidone avec de la tolylhydrazine, on obtient la comb. $\text{CH}_3 \begin{cases} \text{CO} - \text{Az}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{AzH}^2 \\ \text{CO} - \text{AzH} - \text{AzH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{cases}$ en paillettes blanches f. à 182°, sol. dans HCl conc. — Le chlorure de malonyl réagit sur une sol. étherée de phénylhydrazine en donnant la *dihydrazide cétonique* f. à 184°. P. FREUNDLER.

Nouvelles recherches dans le groupe du camphre ; Enrica RIMINI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 502; 10.9.96). — On prépare le mieux la fénonoxime par le procédé suivant : 70 gr. de fénone pure sont mélangés à 300 cc. d'alcool, 50 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 140 gr. de NaOH en batons ; on fait bouillir quelques heures au réfrigérant ascendant, puis on ajoute encore 25 gr. de $\text{AzH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{HCl}$ et on recommence à chauffer. On distille l'alcool et ajoute H_2O qui précipite l'oxime pure F. 165°. Si l'on dissout 5 gr. de cette oxime dans 100 cc. $\text{H}_2\text{O} + 20$ cc. HCl pur et que l'on ajoute la sol. concentr. de 5 gr. de NaAzO_2 , on obtient la pernitrososfénone ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Az}^2\text{O}^2$), crist. blanches F. 66-67°. Avec KOH, il y a saponification, mais avec AzH_3 en sol. alcoolique, il se forme l'isopernitrososfénone ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Az}^2\text{O}^2$) F. 88°. En faisant agir H_2SO_4 sur l'isopernitroso ou la pernitrososfénone, on obtient l'isofénone *identique avec l'isocamphre*.

Si l'on traite 10 gr. de menthonoxime dans 20 cc. d'ac. acétique par 7 gr. de NaAzO_2 , on obtient la pernitrosomenthone ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Az}^2\text{O}^2$), qui se décompose sous l'action de H_2SO_4 en donnant de la menthone et $\text{AzH}_2\text{OH} \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$.

Si l'on oxyde l'oxime camphorique en sol. de NaOH par le ferri-cyanure de K, on obtient un produit d'oxydation F. 100-105° :



Ce produit d'oxydation est bleu clair.

G. F. JACBERT.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

La poudre de zinc comme moyen d'oxydation en présence d'acide acétique glacial ; OSSIAN ASCHAN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 657 ; 25.3.97). — L'auteur, voulant réduire la camphoroquinone

$\text{C}^8\text{H}^{14} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ | \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$ au moyen de poudre de zinc en sol. acétique, a obtenu l'anhydride de l'acide camphorique :



ce qui prouve que la quantité d'oxydes contenue dans la poudre de zinc peut agir comme oxydant. Sudborough a obtenu un résultat analogue avec la benzoïne qui se transforme en benzile sous l'action de la poudre de Zn.

G. F. JAUBERT.

Solutions et pseudo-solutions. — III. Transport électrique de certaines substances dissoutes ; H. PIETON et E. LINDER (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 568-573). — Les expériences ont porté principalement sur des matières colorantes dissoutes dans l'eau, l'alcool ou le sulfure de carbone. Elles avaient pour but l'étude de la constitution des solutions colloïdales, mais n'ont conduit à aucune conclusion précise.

LE CHATELIER.

Étude sur la loi des masses ; E. F. TAYLOR (*Phys. chem.*, t. 4, p. 461-473 ; 1.5.97). — Expériences sur les compositions correspondantes des deux couches superposées non miscibles que forment les mélanges d'eau, d'alcool et de benzine.

LE CHATELIER.

Constantes de réfraction des sels cristallisés ; A. E. TULTON (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 237-237 ; 1.2.97). — Réclamation de priorité au sujet de la loi additive des réfractions atomiques que M. Pope se serait indûment attribuée (*Ibid.*, t. 69, p. 1530).

LE CHATELIER.

Détermination de la valeur en eau de la bombe calorimétrique ; H. WILEY et W. BIGILOW (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 439-452 ; 1.6.97). — Les auteurs recommandent l'emploi de la méthode

des mélanges en se servant du thermomètre de Beckmann qui permettrait de faire les lectures au $1/1000^{\circ}$ de degré.

LE CHATELIER.

Viscosité des mélanges de liquides ; T. E. THORPE et J. W. RODGER (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 360-375 ; 1.4.97). — La viscosité d'un mélange de liquides n'est pas exactement la moyenne de celles de ses constituants ; les écarts sont tantôt en plus, tantôt en moins.

LE CHATELIER.

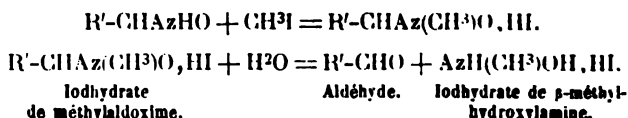
Propriétés de quelques corps amenés à un extrême degré de pureté ; W. A. SHENSTONE (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 471-489 ; 1.5.97). — La stabilité de l'ozone décroît au fur et à mesure qu'il est plus complètement desséché. L'oxygène rigoureusement sec ne se transforme pour ainsi dire plus en ozone sous l'action de l'étincelle électrique.

Le chlore, le brome et l'iode rigoureusement secs qui sont sans action sur la plupart des métaux, attaquent encore le mercure. Le chlore employé dans ces expériences, avait été préparé par électrolyse du chlorure d'argent. Le chlore pur n'éprouve sous l'action de l'effluve ou de la lumière aucun changement de volume semblable à celui que l'on observe avec le chlore impur.

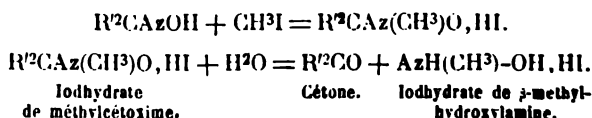
LE CHATELIER.

Action des haloïdes alcoylés sur les aldoximes et les cétoximes ; W. DUNSTAN et E. GOULDING (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 573 ; 5.97). — Dans ce travail, les auteurs montrent que l'action des haloïdes alcoylés sur ces composés peut être représentée par les équations suivantes :

Aldoximes.



Cétoximes.



Les nouveaux dérivés sont plus rapidement hydrolysés que les

éthers isomériques et sont difficiles à préparer et à purifier. Les recherches ont été faites sur la formaldoxime, l'acétaldoxime, l'acétoxime et l'acétophénoxime; les dérivés alcoylés préparés contenaient leur groupe alcoylé relié à l'atome d'azote de l'oxime. Le mémoire donne les détails de ces diverses expériences.

A. HÉBERT.

Détonation des mélanges de peroxyde de chlore et d'oxyde de carbone; H. DIXON et L. RUSSEL (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 605-607; 1.6.97). — L'oxyde de carbone ne brûle pas dans l'oxygène sec d'après les expériences bien connues de l'un des auteurs. L. Meyer et Bekctoff ont cherché à expliquer ce fait par la grande stabilité de la molécule de l'oxygène. Pour vérifier l'exactitude de cette hypothèse les auteurs ont essayé de brûler de l'oxyde de carbone sec soit avec de l'ozone, soit avec de l'oxygène naissant fourni par l'explosion du peroxyde de chlore. Dans les deux cas la combustion a été nulle ou incomplète. La stabilité de la molécule d'oxygène n'est donc pas la cause du phénomène. LE CHATELIER.

Le poids atomique du carbone; A. SCOTT (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 550-564; 1.5.97). — Discussion concluant à la nécessité de reprendre à nouveau la détermination du poids atomique du carbone. LE CHATELIER.

Fabrication industrielle de l'oxygène; M. LINTON (*Proc. Eng. Soc. Western. Pa.*, t. 42, p. 222-231). — Revue des principaux procédés industriels de fabrication de l'oxygène et description plus détaillée du procédé B. Stuart, variante du procédé Tessié du Motay. Le mélange d'oxyde de manganèse et de soude caustique employé en grand excès est maintenu en fusion à une température comprise entre 500 et 600° dans des cornues verticales en fonte dans lesquelles on injecte alternativement un courant d'air pendant dix minutes, et un courant de vapeur pendant cinq minutes. LE CHATELIER.

Dérivés de substitution de l'amidure de sodium; A. W. TITHERLEY (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 460-469; 1.4.97). — L'amidure de sodium préparé d'après le procédé indiqué précédemment par l'auteur (*Ibid.*, t. 66, p. 504; 1894) a été soumis en présence de la benzine à l'action des différents composés organiques tels que l'acétoxime, la phénylhydrazine.

Des composés correspondant aux amidures de sodium ont été

obtenus en faisant réagir ce corps sur différents alcalis organiques; du gaz ammoniac est mis en liberté. Les deux dérivés de l'aniline $C^6H^5.AzHNa$ et $(C^6H^5)^2Az + AzH^2Na$ ont été obtenus ainsi. En agissant sur les amides, il donne encore un dégagement de gaz ammoniac et des amides sodés.

LE CHATELIER.

Amidure de rubidium; A. W. TITHERLEY (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 469-471; 1.4.97). — L'action du Rb sur AzH^3 est analogue à celle de K et Li, intermédiaire entre les deux comme énergie. AzH^3 passant sur Rb, chauffé entre 200-300°, donne un beau liquide bleu sur lequel flotte le métal fondu en excès. Ce liquide qui est une dissolution du métal dans l'amidure se décolore par un excès de AzH^3 et il reste finalement AzH^2Rb qui se solidifie par refroidissement en une masse blanche cristalline. Les points de fusion des amidures les rangent dans l'ordre suivant :

AzH^2Na .	AzH^2K .	AzH^2Rb .	AzH^2Li .
155°	270-272	285-287	380-400

Les propriétés chimiques de ces corps sont en tout semblables à celles de l'amidure de potassium précédemment étudié (*Ibid.*, t. 66, p. 504-519).

LE CHATELIER.

Sur l'acide hypoazoteux; Ed. DIVERS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 295, p. 366; 18.3.97). — Réclamation de priorité occasionnée par les notes de Thum et de Hantzsch et Kaufmann [*Bull.* (3), t. 12 et 13, p. 428].

ED. WILLM.

Nouveaux sulfates isomorphes de la série magnésienne A. SCOTT (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 564-568; 1.5.97). — Ces sels, répondant à la formule $(MxMy)SO^4.H^2O$, s'obtiennent en précipitant par l'acide sulfurique concentré une solution renfermant les sulfates de deux métaux (Mg-Zn-Ni-Co-Fe-Cr-Cu). Le sel (Cu-Fe) est brun; (Cu-Zn) blanc; (Cu-Co) et (Fe-Mn) rouges; (Cr-Zn) vert.

LE CHATELIER.

Tensions de dissociation de quelques sulfures; J. WALKER et J. LUMSDEN (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 428-440; 1.4.97). — Extension des études d'Isambert sur le sulfure d'ammonium à quelques-uns de ses homologues. On a mesuré la tension des gaz dissociés émis à diverses températures par le composé solide :

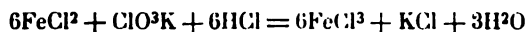
<i>t.</i>	$\text{AsH}_3(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{H}^2\text{S}$ <i>p.</i>	$\text{AsH}_3(\text{C}^2\text{H}_5)_3 \cdot \text{H}^2\text{S}$ <i>p.</i>	$\frac{p}{p'}$
5,2	42mm	34mm	1.24
15,1	78	63	1.24
25,2	149	126	1.18
40,8	400	328	1.22

A une même température, le rapport des tensions de dissociation est constant.

Le mélange de ces deux composés a présenté une tension un peu inférieure à la somme de leurs tensions individuelles.

LE CHATELIER.

Sur la vitesse de réaction du chlorure ferreux, du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique; A. NOYES et S. WASON (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 201-213; 1.3.97). — La vitesse de la réaction exprimée par l'équation



est proportionnelle au produit des concentrations de chacun des corps réagissants et croît avec la température suivant une loi analogue à celle des tensions de vapeur.

Le tableau suivant donne le nombre d'équivalents grammes de FeCl_2 qui se transformerait par minute, à chacune des températures indiquées, dans une dissolution fictive renfermant un équivalent gramme par litre de chacun des corps réagissants. En réalité, les expériences ont porté sur des dissolutions au moins dix fois plus diluées, dans lesquelles la vitesse de réaction était 1000 fois moindre et par suite directement observable.

<i>t.</i>	0°	10°	20°	30°	40°	50°
<i>v.</i>	0,12	0,39	1,02	2,1	6,1	13

Pour avoir la vitesse des réactions dans des dissolutions de concentration donnée, il suffit de multiplier le nombre de la colonne V par les produits des concentrations respectives (nombre d'équivalents grammes par litre) de chacun des corps réagissant.

LE CHATELIER.

Le point de solidification des alliages du zinc ; T. HEYCOCK et F. NEVILLE (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 383-422 ; 1.4.96). — La série complète des alliages binaires des métaux suivants a été étudiée par les auteurs : Zn-Cd, Zn-Sn, Zn-Bi, Zn-Al.

Les compositions et les points de fusion des alliages eutectiques correspondants sont :

MÉTAL ALLIÉ AU ZINC.	Cd.	Al.	Bi.	Sn.
Proportion d'atomes de zinc 0.0..	26,5	89	8	16
Point de fusion	264°,5	380°,5	254°,5	197°,6

La chaleur latente de fusion du zinc, déduite de l'abaissement atomique du point de solidification (5°,11), et calculée pour 1 gr. est 28^{cal},3, nombre concordant avec celui trouvé par Person, 28,13, qui résultait de mesures directes.

Les métaux suivants élèvent immédiatement le point de fusion du zinc : argent, or et cuivre.

La courbe complète de solubilité des alliages de Zn-Ag est composée de cinq branches distinctes, ce qui permet de prévoir pour ces alliages une constitution très complexe. LE CHATELIER.

Sur les conditions d'attaque du zinc par les acides étendus :

J. BALL (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 641-649 ; 1.6.97). — Les expériences avaient pour objet d'étudier l'influence de différents sels métalliques sur la vitesse d'attaque du zinc par les acides étendus. On recueillait l'hydrogène dégagé dans l'attaque d'un fragment de zinc, pesant 0^{gr},2 et présentant une surface de 1 centimètre carré.

L'acide sulfurique employé renfermait 46,5 0,0 de SO⁴H² ; l'acide chlorhydrique 10 0 0 d'HCl.

L'effet de quantités croissantes des sels métalliques ajoutés à l'acide est d'abord très considérable, mais il ne croît que jusqu'à une certaine limite qui était atteinte lorsque la proportion du métal étranger correspondait en nombres ronds à 1/1000^e du poids de la liqueur acide. C'est cette dose qui a été employée dans toutes les expériences.

Les vitesses observées rapportées à la vitesse d'attaque dans l'acide pur ont été les suivantes :

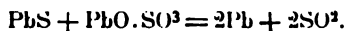
MÉTAL AJOUTÉ.	VITE-SE.	
	SO ⁴ H ² .	HCl.
Rien	1	1
Mg, Al	1	"
Mn	2	1.6
Fe	2.3	"
Ag	9.1	"
Co	18	31
Ca	22	11
Ni	38	45
Pt	"	42
As	"	39

LE CHATELIER.

Variations de composition du minium; D. WOODMAN (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 339-341; 1.4.97). — L'auteur, en traitant les miniums du commerce par le sous-acétate de plomb, de façon à dissoudre le PbO libre, suivant la méthode indiquée par Dumas, a trouvé des proportions de Pb³O⁴ réel variant de 44 à 92 0/0.

LE CHATELIER.

Réactions entre le plomb et les oxydes du soufre; H. JENKINS et E. SMITH (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 666-675; 1.6.97). — Dans un travail qui a eu un certain retentissement au moment de sa publication, un ingénieur anglais, M. Hannay avait annoncé la découverte d'un composé gazeux du plomb, PbS²O³ qui jouerait un rôle capital dans la métallurgie de ce métal. Les auteurs du mémoire montrent, comme l'avait déjà fait antérieurement M. Lodin (*C. R.*, 1895, t. 120, p. 164), que le seul composé du plomb qui se volatilise est le sulfure dont les vapeurs sont entraînées par le courant de SO² résultant de la réaction



Les auteurs établissent en outre que la réaction en question est limitée par la réaction inverse de SO² sur Pb. Aux basses températures, vers 300°, c'est la seconde réaction qui prédomine; aux températures élevées, c'est au contraire la première.

LE CHATELIER.

Bioxyde de cobalt; A. MAC-CONNELL et E. HANES (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 584-590). — En oxydant l'hydrate cobalteux par

l'eau oxygénée en présence d'un excès de bicarbonate de potasse, on obtient une solution verte qui renferme le sel $\text{CoO}^2.\text{K}^2\text{O}$; mais il n'a pu être isolé de sa dissolution.

LE CHATELIER.

Viscosité de la vapeur de mercure; A. NOYES et H. GOODWIN (*Am. Academy*, t. 32, p. 227-236; 1.4.97). — Le rapport des coefficients de viscosité de la vapeur de Hg et de CO^2 a été déterminé à la température d'ébullition du mercure. En interprétant les résultats à l'aide de la théorie cinétique des gaz on est conduit à admettre que la molécule monoatomique du mercure occupe le même volume que la molécule plus complexe de CO^2 . Il en résulte que les mesures de viscosité ne permettent pas de décider, comme les auteurs l'espéraient au début de leur travail, si une molécule est ou non monoatomique.

LE CHATELIER.

Les oxydes du tungstène; En. D. DESI (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 213-242; 1.3.97). — Ce travail, qui a servi à l'auteur de thèse de doctorat devant l'Université de Genève, est calqué sur une étude semblable faite antérieurement par Muthmann sur les oxydes du molybdène. Un grand nombre d'oxydes et d'oxyazotures ont été analysés mais sans établir que l'on avait affaire à des composés bien définis et non à de simples mélanges.

L'acide tungstique serait beaucoup moins facilement réductible par voie sèche que l'oxyde d'urane qui l'est lui-même moins que l'acide molybdique.

Pour séparer le molybdène du tungstène, l'auteur recommande l'emploi de l'acide sulfurique qui laisse insoluble l'acide tungstique mais dissout facilement le molybdène.

LE CHATELIER.

Existence de quelques éléments rares dans les minerais et métaux communs; W. N. HARTLEY et H. RAMEYE (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 533-550; 1.5.97). — Les observations ont été faites par la méthode spectroscopique en chauffant 1/2 gr. de minerais dans la flamme du chalumeau oxyhydrique.

L'argent et le cuivre se rencontrent dans tous les minerais de fer; le gallium dans les oxydes magnétiques; l'indium dans les carbonates.

Le gallium et le chrome se rencontrent dans tous les minerais alumineux, particulièrement dans les bauxites et kaolins.

Le cuivre et l'argent se trouvent toujours dans les blends et galènes.

L'indium dans les minerais d'étain.

LE CHATELIER.

Sur quelques usages de l'aluminium au laboratoire; W. WILEY (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 258-260; 1.3.97). — Réduction de AzO^3H en AzH^3 par l'amalgame d'Al. Précipitation de Pt des résidus de chloroplatinate.

LE CHATELIER.

Distribution des impuretés dans le cuivre fondu; E. KELLER (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 243-258; 1.3.97). — Étude se rattachant à la métallurgie pratique et aux prises d'essais pour analyse plutôt qu'à la chimie proprement dite.

LE CHATELIER.

Emploi du peroxyde de sodium pour la séparation analytique des métaux de la famille du fer; S. W. PARR (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 341-346; 1.4.97). — L'emploi de ce réactif est particulièrement recommandé pour la séparation du chrome et du zinc, mais les raisons données pour le faire préférer à l'eau oxygénée ne semblent pas très concluantes.

LE CHATELIER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Tensions de vapeur, volumes spécifiques et constantes critiques du pentane normal; S. YOUNG (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 446-457; 1.4.97). — Le pentane normal a été extrait des pétroles d'Amérique par distillation fractionnée.

Point d'ébullition à 760^{mm} 36°, 3
Poids spécifique à 0°. 0,6454

Volume spécifique pur rapport au volume à 0° :

t.	0°	10°	20°	30°	36°, 3
v.	1,0000	1,0148	1,0305	1,0471	1,0681

..... t. En mm. de Hg. Vol. de 1 gr.
Constantes critiques 197°, 2 25000^{mm} 4^{cc}, 303

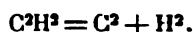
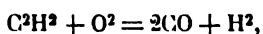
LE CHATELIER.

Sur les hydrocarbures des pétroles américains. — I. Pentane normal et isopentane; S. YOUNG et G. THOMAS (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 440; 4.97). — Au moyen d'un appareil distillatoire spécial

pour lequel nous renvoyons au mémoire original, les auteurs ont pu séparer du pentane et de l'isopentane par distillation des pétroles américains.

A. HÉBERT.

Combustion incomplète de l'acétylène; W. A. BONE et J. C. CAIN (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 26-41; 1.1.97). — Lorsque l'on fait détoner l'acétylène avec un volume d'oxygène égal ou inférieur au sien, il se forme principalement de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du charbon. La réaction finale peut être considérée comme la superposition de deux réactions élémentaires :



On constate, en outre, dans le mélange final la présence de petites quantités (inférieures à 1 0/0) d'acide carbonique et d'acétylène. Il ne se produit jamais de méthane, comme cela a lieu dans la combustion incomplète de l'éthylène.

LE CHATELIER.

Union directe du carbone et de l'hydrogène; W. A. BONE et D. S. JERDAN (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 41-61; 1.1.97). — Les auteurs ont répété les expériences classiques de M. Berthelot sur la synthèse de l'acétylène, dans le but de préciser les limites auxquelles s'arrêtait la réaction. Ils ont reconnu que parallèlement à l'acétylène, il se produisait toujours du méthane.

En faisant passer à 1200° de l'hydrogène sur du carbone parfaitement purifié, il ne se produit pas d'acétylène, mais seulement de petites quantités de méthane, 1 0/0 environ.

L'arc électrique jaillissant dans une atmosphère d'hydrogène donne à la fois de l'acétylène et du méthane dans une proportion qui reste à peu près constante quand la durée de l'expérience dépasse 2 heures. La composition du mélange gazeux serait alors en chiffres ronds :

Acétylène.....	8
Méthane.....	3
Hydrogène.....	89
	100

La décomposition de l'acétylène et du méthane conduit à un mélange gazeux de même composition, ce qui prouve qu'il s'agit bien là d'un état d'équilibre stable :

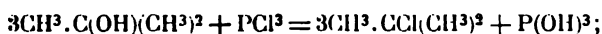
Acétylène.....	10
Méthane.....	3
Hydrogène.....	87
	100

LE CHATELIER.

Sur une réaction nouvelle pour différencier les alcools primaires, secondaires et tertiaires; A. JAROSHENKO (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 223, 1897, fasc. 4). — L'action du PCl_3 peut servir à différencier les alcools primaires, secondaires et tertiaires. Avec les alcools primaires, la réaction s'effectue suivant l'équation $\text{C}^2\text{H}_5.\text{OH} + \text{PCl}_3 = \text{C}^2\text{H}_5\text{O}.\text{PCl}_2 + \text{HCl}$, en prenant comme exemple l'alcool éthylique; le rendement approche de 80 0/0; le reste réagit suivant la façon des alcools secondaires ou tertiaires; l'alcool peut encore réagir sur l'éther chloré formé dans la première phase, d'où résulte la séparation d'un peu de P rouge. Les alcools secondaires sont, en très grande partie (80 0/0 environ), transformés en carbures éthyléniques :



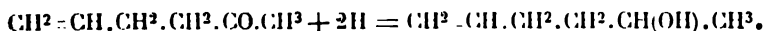
Cette réaction a été vérifiée sur les alcools isopropylique et caprylique. — Les alcools tertiaires sont presque totalement transformés en chlorhydrines



c'est ce qui a été vérifié pour le triméthylcarbinol et pour l'alcool amylique tertiaire.

A. CORVISY.

Influence de l'acide bromhydrique sur le butallylméthylcarbinol; Max SCHRAMM, (*D. ch. G.*, t. 30, p. 636; 12.4.97). — Le butallylméthylcarbinol, liq. peu sol. dans l'eau, (ébull. 138-139°), a été obtenu par Crow en soumettant l'allylacétone à l'action de H naissant :



Sat. de BrH gazeux, il s'unit d'abord à 2BrH , puis se transforme en une huile incolore, bouillant à 205-211°, de formule $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{Br}^2$ et correspondant à l'un des dibromhexanes 2.5 ou 4.5. La première formule est la plus probable, car le point d'ébullition du corps obtenu coïncide avec celui du dibromhexane 2.5, préparé par Demjanow.

KOH , en sol. alcool. conc., convertit à chaud ce corps en 2.4 hexadiène ou $\Delta_2\Delta_4$ -hexine $\text{CH}_3.(\text{CH})^4.\text{CH}_3$. Huile légère, à odeur de diallyle, bouillant à 87-89°, et obt. antérieurement par Griner sous deux modif. (ébull. 77-82° et 82-83°).

Br, ajouté goutte à goutte à une sol. de carbure dans le chloro-

forme, se fixe en donnant le 2.3.4.5 tétrabromhexane, aig. blanches, f. à 181°.

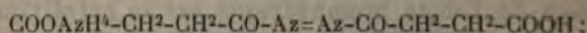
Les isomères, obtenus par Griner en partant de corps moins purs, n'ont pas été observés.

M. COPAUX.

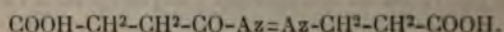
Action de l'ammoniac sur l'acétobromure de cuproammonium; W. RICHARDS et R. FORSYTHE (*Am. Academy*, t. 32, p. 239-241; 1.4.97). — Les sels ammoniocuivriques renferment 2 mol. de AzH^3 pour 1 atome de Cu sont les plus stables. Ils peuvent cependant fixer un excès de AzH^3 qu'ils abandonnent spontanément à l'air. C'est le cas du bromure, de l'acétate et de l'acétobromure de cuivre qui peuvent prendre 2 ou 6 mol. de AzH^3 .

LE CHATELIER.

Sur le succinate d'hydroxylamine; S. TANATAR (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 214, 1897, fasc. 3). — Le succinate d'hydroxylamine se produit par la réaction de quantités équivalentes de succinate de baryum et de sulfate d'hydroxylamine; il crist. dans le système rhombique; il est sol. dans l'eau chaude, presque ins. dans l'alcool, l'éther et le benzène. Par la chaleur, il se décompose en perdant Az et laissant un liquide incolore, épais, qui se dissout dans l'alcool méthylique et s'en sépare sous forme cristalline; l'analyse conduit à la formule



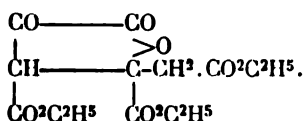
par l'action de HCl, on obtient l'acide libre



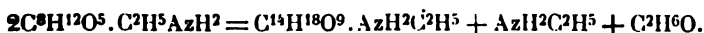
On a préparé et étudié les sels de cet acide. L'action de Zn ou de l'amalgame de Na sur cet acide, soit en milieu acide, soit en milieu alcalin, n'a pas fourni de résultats bien nets. A. CORVIST.

Action de AzH^3 et des amines sur l'éther oxalacétique; W. WISLICENUS et Walt. BECKH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 295, p. 339-366; 18.3.97). — L'action de AzH^3 et des amines primaires et secondaires sur les aldéhydes et les cétones donne d'abord un produit d'addition (en sol. éth. froide), mais ce n'est que dans des cas particuliers que ces produits ont pu être isolés, en raison de leur instabilité. Ces produits d'addition peuvent être envisagés comme ayant la constitution $>C<\overset{OH}{AzH^3}$, ou comme des sels d'ammonium

>C.O.AzH^3 . Les amines tertiaires peuvent aussi donner, avec les éthers à caractère acide, des prod. d'add., mais ceux-ci ne peuvent représenter que des sels d'ammonium, et non évidemment des combin. aldéhydammoniques. — *Modific. des prod. d'add.* — Le prod. obtenu par l'éther oxalylacétique et AzH^3 se transforme en un produit de condensation identique avec l'éther triéthyl. de l'ac. aconitoxalique [*Bull.* (3), t. 16, p. 425] que Claisen et Hori (*Id.*, t. 8, p. 212) ont obtenu par la condensation de 2 mol. d'éther oxalylacétique sous l'influence de l'acétate de potassium. Les auteurs pensent que cet acide n'est pas un acide carbonique, mais une lactone très acide, l'éther oxalocitrolactonique



Les produits d'add. de l'éther oxalylacétique avec les amines primaires et secondaires se comportent comme le produit ammoniacal. Ainsi le prod. fourni par l'éthylamine donne le sel d'éthylamine de l'éther oxalocitrolactonique



PARTIE EXPÉRIMENTALE. — L'oxalacétate d'éthyle ammoniacal $\text{C}^3\text{H}^{12}\text{O}^5\text{AzH}^3$ est soluble dans l'eau; la sol. d'abord neutre devient bientôt alcaline par suite d'une dissociation. La sol. donne, avec BaCl^2 , un ppté crist. $(\text{C}^{14}\text{H}^{17}(\text{O})^9)^2\text{Ba}$, fus. vers 205° et, avec l'acétate de Cu, un ppté vert. Après la transform. en éther oxalocitrolactonique ammoniacal $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}^9\text{AzH}^3$ (par l'action de l'alcool ou par la fusion), cette dernière réaction n'a pas lieu. L'éther oxalocitrolactonique $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}^9$, identique avec le comp. décrit par Claisen et Hori (*loc. cit.*), se produit aussi par l'action de $\text{C}^2\text{H}^5\text{ONa}$ sur 2 mol. d'éther oxalacétique; le sel de Na ainsi produit se sépare à l'état crist.

Éther oxalacétique et éthylamine. — Le produit d'addition $\text{C}^3\text{H}^{12}\text{O}^5 \cdot \text{AzH}^2\text{C}^2\text{H}^5$ se sépare à l'état crist. par le mélange des sol. éthérées froides; il cristallise en aiguilles incol., fus. à 107° lorsqu'on le dissout dans 4 p. d'al. bouill. et qu'on filtre et refroidit rapidement la sol. Il se transforme rapidement en sel d'éthylamine de l'éther oxalocitrolactonique, incristallisable, donnant avec BaCl^2 le sel de Ba de cette lactone.

Éther diéthylamine-oxalacétique $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^5 \cdot \text{AzH}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$. — Petits crist. fus. à 109° . Il est très stable et ne se transforme en dé-

rivé oxalocitrolactonique $C^{14}H^{18}O^9$. $AzH(C^2H^5)^2$, aiguilles feutrées, fus. à 126° , que par une ébullition prolongée de sa sol. alcool.

Éther pyridinoxalacétique $C^8H^{12}O^5$. $AzHC^3H^{10}$. — Masse crist. incol., fus. à 74° , très sol. dans l'éther. Il se convertit peu à peu en un sirop jaunâtre d'où se déposent à la longue des crist. d'*éther pipéridine-oxalocitrolactonique* $C^{14}H^{20}O^9$. $AzHC^3H^{10}$, fus. à 98° . Même réaction que le comp. ammoniacal.

Éth. oxalylacétique et amines tertiaires. — Les produits d'add. sont des dér. oxalocitrolactoniques. Celui fourni par la *triméthylamine*, en sol. éth. à -10° , se sépare à l'état oléagineux; il offre les réactions, non d'un dérivé oxalylacétique, mais d'un dér. oxalocitrolactonique; sa sol. aq. donne notamment, avec $BaCl^2$, le sel $(C^{14}H^{17}O^9)^2Ba$. — Le prod. fourni de même par la *triéthylamine* $C^{14}H^{18}O^9$. $Az(C^2H^5)^3$ est une huile très réfringente qui se prend, après 24 h., en crist. fus. à 64° ; le sel de Ba qu'il fournit renferme $2H^2O$. — L'*éther pyridine-oxalocitrolactonique* $C^{14}H^{20}O^9$. AzC^5H^7 ne se forme que lentement; le mélange se colore en bleu et il s'en sépare des cristaux qui, lavés à l'éther, sont incolores et fus. à 83° . La couleur bleue paraît due à un produit de condensation fus. vers 150° .

Éther dioxalosuccinolactonique (1) et *triéthylamine*. — On obtient, en solution étherée un ppté crist. du sel $C^{14}H^{16}O^9$. $Az(C^2H^5)^2$, sol. dans l'eau et fus. à $80-82^\circ$. — Le sel de *pyridine* cristallise en aiguilles.

Éther oxalacétique et benzylamine. Prod. d'ad. $C^8H^{12}O^5$. AzC^7H^9 (formé en sol. éth. froide) en cristaux incolores, fus. à 88° ; il s'altère en présence même de l'éther dans lequel il se redissout, mais au lieu de la condensation observée dans les cas précédents, il y a formation de *dibenzylloxamide* $C^{20}O^2$. $(AzH.C^7H^7)^2$ fus. à 218° , en même

temps que de *benzylloxamate de benzylamine* $CO.AzC^7H^8$ qui se forme aussi par une ébullition prolongée avec de l'alcool et qui crist. en aiguilles fus. à 164° .

Éther oxalacétique et o.-amidophénol. — La réaction en sol. alcool. fournit des aig. jaunes, fus. à 102° . distill. à 210° à 35 mm. sol. dans l'eau et dans l'éther, constituant une *lactone o.-oxyzanil-*

(1) Voir *Bull.* (3), t. 14, p. 975. — A relever deux fautes d'impression : 1° dans la formule de l'éther lactonique sodé on a omis l'O lactonique. 2° ligne 14, écrire l'équation : $C^8H^{12}O^5 + C^2H^5ONa = C^{14}H^{16}O^9Na + 2C^2H^5OH$.

oxalacétique $C^6H^4 \begin{cases} O-CO \\ | \\ Az=C.CH^2.CO^2C^3H^5 \end{cases}$. La soude alcoolique double cette lactone en amidophénol et éther oxalacétique.

ED. WILLM.

Nouvelle synthèse dans le groupe des sucres ; H. J. H. FENTON (*Chem. Soc.*, t. 74, p. 375; avril 1897). — L'auteur a montré antérieurement (*Chem. Soc.*, t. 65, p. 899; t. 67, p. 18 et 774; t. 69, p. 546) que l'acide dihydroxymaléique en solution aqueuse se dédouble à 60° en aldéhyde glycolique et acide carbonique, fournissant ainsi un moyen de préparer de l'aldéhyde glycolique en grande quantité. Ce dernier corps, chauffé dans le vide vers 100° pendant quelques heures, se condense en fournissant un sucre réducteur, optiquement inactif, qui semble incapable de subir la fermentation alcoolique. Ce sucre donne du furfural lorsqu'on le chauffe à 140° avec de l'eau; son osazone, très soluble dans l'eau bouillante, fond à 168-170°; il répond à la formule $C^6H^{12}O^6$. — Chauffé dans le vide à 100-106° pendant 2 à 4 heures, ce sucre donne un composé de la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$; après 24 heures de chauffe, il s'est produit une perte d'eau et on obtient un composé dont la formule se rapproche de $C^6H^{10}O^5$. — L'auteur pense que la possibilité, qu'il a établie, de faire dériver simplement un sucre de l'acide tartrique, éclaire d'un jour nouveau la formation naturelle des hydrates de carbone et se rapporte à l'expérience publiée antérieurement (*loc. cit.*), dans laquelle un tartrate, en présence d'une trace de sulfate ferreux, a fourni de l'acide dihydroxymaléique à la lumière solaire.

A. FERNBACH.

Conductibilité électrique du chlorure de diéthylammonium en solution dans l'alcool étendu d'eau ; J. WALKER et F. J. HAMBLY (*Chem. Soc.*, t. 74-72, p. 61-72; 1.1.97). — Ces expériences montrent que la conductibilité moléculaire décroît à mesure que la proportion d'alcool augmente. Pour les dissolutions à 0,1 équivalent gramme par litre, le rapport de la conductibilité à la conductibilité correspondant à une dilution infinie (rapport qui, d'après la théorie des ions, donnerait la mesure de la dissociation du sel dissous) varie avec la proportion d'alcool, suivant les chiffres du tableau ci-dessous :

Volume 0,9 d'alcool. ...	0	10.1	30.7	49.2	72	90.3	99
Rap. des conductibilités.	78.8	77.8	73.1	60.9	60.7	43.8	31

LE CHATELIER.

Vitesse de formation de l'urée dans les mélanges d'eau et d'alcool; J. WALKER et S. A. KAY (*Chem. Soc.*, t. 71-72, p. 489-508; 1.5.97). — Étude théorique et expérimentale très complète sur la vitesse de transformation du cyanate d'ammonium en urée.

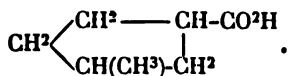
LE CHATELIER.

Note sur la méthode de Wechsler pour la séparation des acides gras; A. CROSSLEY (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 580; 5.97). — Expériences destinées à vérifier la méthode de Wechsler qui recommande, pour séparer les acides de la série grasse mélangés, d'y ajouter d'abord les $\frac{4}{5}$ de la soude caustique nécessaire à leur neutralisation et de distiller dans la vapeur d'eau qui entraîne l'acide à plus haut point d'ébullition. Dans le résidu $\frac{3}{5}$ de l'acide sont rendus libres par addition d'acide sulfurique et l'on distille à nouveau; enfin le dernier $\frac{1}{5}$ de l'acide est rendu libre; on distille et le distillat renferme alors l'acide dont le point d'ébullition est le plus inférieur. L'auteur, d'après son travail, pense que cette méthode est loin d'être exempte de critiques.

A. HÉBERT.

Sur les dérivés du cyclopentane; étude de l'acide d'Aschan; V. MARKOVNIKOF (*Soc. des nat. de Moscou, dans Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 47; 2^e partie, 1897, fasc. 2). L'acide $C^6H^8O^4$ obtenu par Aschan au moyen des pétroles russes, a d'abord été considéré comme un acide hexahydrobenzoïque, c.-à-d. contenant le noyau du cyclohexane; mais le véritable ac. hexahydrobenzoïque ayant été préparé avec l'ac. benzoïque et s'étant trouvé différent de l'acide d'Aschan, la structure de ce dernier est restée indéterminée. L'auteur a cherché si cet acide ne serait pas l'un des isomères $C^6H^8.CH^3.CO^2H$ dérivés du cyclopentane. L'acide qu'il a extrait du pétrole russe possède toutes les propriétés de celui d'Aschan, sauf de légères différences dans les propriétés physiques: Éb. $215-216^\circ$; $d_4^{20} = 0,9712$; pour l'éther éthylique, Éb. $163-154^\circ$; $d_4^{20} = 0,9229$. Le sel ammoniacal se décompose par la distillation en acide et ammoniac. L'amide préparé par Hofmann, fond à $121-123^\circ,5$; il fut transformé en amine $C^6H^{11}AzH^2$, Éb. $120-126^\circ$, $d_4^{20} = 0,8189$, possédant une odeur forte rappelant la conicine. Le chloroplatinate cristallise dans l'eau bouillante en cristaux anhydres jaune sombre. L'aurate cristallise dans l'eau bouillante en lamelles jaunes, brillantes, anhydres; dans l'eau froide, il forme des aiguilles orangées contenant $4H^2O$. L'amine ne ressemble en rien à l'amine $C^6H^{11}AzH^2$ dérivée de l'hexanaptène. — La struc-

ture la plus probable de l'acide d'Aschan serait



L'auteur espère pouvoir bientôt résoudre complètement cette question.

A. CORVISY.

Sur la structure de l'hexahydrobenzène ; N. KIJNER (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 210, 1897, fasc. 3). — L'auteur a déjà exprimé l'opinion que l'hexahydrobenzène, obtenu par l'action de HI sur C^6H^6 , n'est pas l'hexaméthylène, mais un des méthylpentaméthylènes isomères. Les constantes physiques de ce corps sont : Eb. 71-73° ; $\text{D}_4^0 = 0,7648$; $\text{D}_4^{30} = 0,7488$. Elles sont très voisines de celles du méthylpentaméthylène préparé par Palgounof

au moyen de l'alcool $\begin{matrix} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CHOH}$ et du méthylpentaméthylène obtenu par Chichkine en partant de l'amine dont la structure correspond à celle de cet alcool. Le carbure (2 vol.), traité par AzO^3H fumant (5 vol.), en tubes scellés et refroidis par de la glace, puis laissés pendant trois jours à la température ordinaire, s'est presque complètement dissous ; il s'est formé de l'ac. acétique et un acide $\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^4$ (analyse du sel $\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^4\text{Ag}^2$) ; il ne reste pas trace de composés nitrés aromatiques. — L'auteur a traité le carbure C^6H^{12} par AzO^3H de dens. 1,075, à la température de 15° ; 15 0/0 environ ont été transformés en dérivé nitré ; ce dérivé est insoluble dans les alcalis ; il bout à 180-183° ; son p. d'éb. est très voisin de celui du dérivé nitré obtenu au moyen du pétrole russe par Markovnikof, Konovalof et Miller, et dont la structure probable

est $\begin{matrix} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix} \text{CAzO}^3\text{CH}_3$. — Tous ces faits paraissent démontrer la présence dans l'hexahydrobenzène du groupe $=\text{CH}-\text{CH}_3$, bien que la structure du noyau reste encore indéterminée. — L'auteur continue ses recherches.

A. CORVISY.

Sur les dérivés phéniliques de l'éthane et de l'éthylène ; H. BILTZ (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 296, p. 219-260 ; 21.5.97). — L'auteur a fait connaître la nature des composés obtenus par l'action du chloral sur le benzène en présence de AlCl_3 [*Bull.*, (3) t. 10, p. 1114]. Il en fait connaître aujourd'hui les propriétés et quelques dérivés.

TÉTRAPHÉNYLÉTHANE (C^6H_5) $_2\text{CH}.\text{CH}(\text{C}^6\text{H}_5)$ $_2$. — Purifié par dist. et

par crist. dans l'ac. acétique, il se présente en longues aig. incol. orthorh. fus. à 214° dist. à 279-383° (corr.). Il est identique avec le tétraphényléthane *sym.* de Anschütz. Le dér. *p. tétranitri* $C^2H^2(C^6H^4AzO^2)^4$, obtenu par nitration à 30-40°, précipitation par l'eau et traitement par l'alcool, qui ne dissout que des isomères plus fusibles, crist. dans l'aniline en crist. orangés rhomboédriques renferment 4 mol. $AzH^2C^6H^5$ que l'alcool et l'éther enlèvent en partie; le reste s'élimine à 120°; les crist. ne renferment pas d'aniline s'ils se forment par refroidiss. brusque; ce sont alors des crist. clinorh. qui, au contact de l'eau-mère, fixent de l'aniline. Ce dér. crist. dans le nitrobenzène en prismes tricliniques. Il fond à 337-338°, 5.

L'oxydation en sol. dans SO^4H^2 par CrO^3 à 100° le transforme en *dinitrobenzophénone* fus. à 184-185°, caractérisé comme *dipara.* dér. par sa conversion en *p.-diamidobenzophénone* $C^{13}H^{12}Az^2O$ identique avec celle décrite par Wichelhaus. Le *tétramidotétraphényléthane* $C^6H^3(AzH^2)^2-C^2H^2-H^2C^6(AzH^2)^2$ crist. en prismes clinorh. bruns fus. à 272° (corr.) et fournit un dér. *tétracétylé* en petits crist. incolores, F. à 336-337°. Le dér. diazoïque fournit avec l'ac. β -naphtylamine-sulfonique une mat. color. d'un jaune d'or foncé et avec l'acide β -naphtol-sulfonique une poudre rouge-carmin.

TÉTRAPHÉNYLÉTHYLÈNE $C^2(C^6H^5)^4$. — Il crist. dans le benzène en tables clinorh. fus. à 223,5-224°, 5. Malgré la liaison éthylnique il ne fixe pas de brome mais donne, par l'action de cet halogène, un dér. tétrasubstit. — Le *tétra-p.-bromotétraphényléthylène* $C^2(C^6H^4Br)^4$ est sol. dans le benzène et dans CCl^4 , peu dans l'ac. acétique, insol. dans l'alcool, fus. à 253-255° et donne, par oxydation, la *di-p.-bromophénone* $C^{13}H^8Br^2O$ fus. à 175°. — Le *tétranitrotétraphényléthylène* $C^2(C^6H^4AzO^2)^4$ est sol. dans le benzène, moins dans l'alcool et très peu dans l'éther. Oxydé par CrO^3 il donne l'oxyde $O \begin{matrix} \diagup C(C^6H^4AzO^2)^2 \\ \diagdown C(C^6H^4AzO^2)^2 \end{matrix}$ ou *tétranitro- α -benzopinacoline* qui crist. dans l'ac. acétique bouillant en crist. aciculaires, tricliniques, fus. à 284-299°. Ce composé est différent de celui qu'on obtient par nitration directe de la benzopinacoline et qui commence à fondre à 120-140° et auquel l'auteur attribue la const. $(C^6H^4.AzO^2)^2C-CO-(C^6H^4AzO^2)$. Les eaux-mères acétiques de l'oxyde de tétranitrophényléthylène fournissent parfois un composé fus. vers 180° crist. en lamelles adamantines, par solut. dans le benzène, et ayant pour composition $C^2O^2(C^6H^4AzO^2)^4$.

DIPHÉNYLDICHLORÉTHYLÈNE $(C^6H^5)^2C=CCl^2$. — Ce corps qui se rencontre dans le produit brut, portion distillant entre 200 et 340°, crist. dans le benzène en tables fus. à 80° et distille à 336° (corr.). Sa production rend compte de celle du tétraphényléthane : le chloral fixe $2C^6H^5$ avec élimin. de H^2O , puis il y a départ de HCl et échange de Cl^2 restant contre $2C^6H^5$.

ALCOOL TRIPHÉNYLVINYLIQUE $(C^6H^5)^3C=C(C^6H^5)OH$. — Il est surtout contenu dans les portions du produit brut distillant au-delà de 340°. Il crist. dans l'alcool en tables prismatiques clinorh. fus. à 136° (non corr.) sol. dans le chlorof. et dans le benzène, peu dans l'éther froid. On pouvait s'attendre à ce que ce corps constitue l'aldéhyde triphénylacétique $(C^6H^5)^3C.CO^2H$, mais il ne possède aucun caract. aldéhydique. L'oxydation le convertit en $(C^6H^5)^3CO$ et $C^6H^5.CO^2H$ et l'hydrolyse (action de l'alcool sodé) le dédouble en $(C^6H^5)^3CH^3$ et $C^6H^5.CO^2H$. Traité par l'anhydre acétique il fournit l'acétate $(C^6H^5)^3C.C(C^6H^5)OC^2H^3O$ crist. dans l'ac. acétique aq. en prismes pyramidés clinorh. fus. à 104,5-105°-5. On n'a pas pu obtenir d'autres éthers de cet alcool, ni avec Br^2 de prod. d'addition ; mais, par une bromuration énergique, on a obtenu le *tribromophényltribrométhane* $(C^6H^4Br)^3C^2Br^3$ qui cristall. dans le benzène en fines aiguilles fus. à 215°. — Réduit par IH et phosphore, l'alcool est converti en *triphényléthane* $(C^6H^5)^3CH.CH^3.C^6H^5$, lamelles clinorh. fus. à 53-54°-5, sol. dans l'alcool. Waas a décrit le triphényléthane non sym. comme une huile insol. dans l'alcool et distillant à $>360^\circ$. — Le chlorhydrate d'hydroxylamine en sol. alcoolique agit comme oxydant sur l'alcool vinylique pour donner l'éther *phénylbenzoïnéthylrique* $(C^6H^5)^3C.OC^2H^3$
 $\begin{array}{c} C^6H^5CO \\ | \\ C^6H^5CO \end{array}$, prismes orthorh. sol. dans l'alcool, insol.

dans l'eau. La constatation directe du groupe CO dans ce composé n'a pu être faite, ce qui est à rapprocher de ce fait que la β -benzopinacolone de Beckmann ne fournit pas non plus d'oxime. La soude alcool. dédouble cet éthylate de phénylbenzoïne en *benzhydrol éthylrique* $(C^6H^5)^3CH.OC^2H^3$ et ac. benzoïque.

L'auteur a cherché à obt. le *triphényléthane* $(C^6H^5)^3C.CH^3$ en partant de la *triphényléthylamine* $(C^6H^5)^3C.CH^3AzH^2$ composé obtenu par Elbs par réduction du *triphénylacétonitrile*, mais il n'a pu obtenir ce produit de réduction et il n'a pu obtenir de réaction que par l'action de Na sur la solution alcoolique du nitrile ; il se forme ainsi du *triphénylméthane* et $CAzH$.

Autres produits de la réaction du chloral sur le benzène. — Les portions distillant au-delà de 400° renferment un carbure crist. en

longues aig. fus. à 235° que l'oxydation par CrO_3 convertit en un composé crist. en prismes clinorh. fus. à 168°,5. Le carbure, renferme $\text{C}^{26}\text{H}^{18}$ et son prod. d'oxydation $\text{C}^{26}\text{H}^{16}\text{O}$ soit respect.



Le prod. oxydé paraît identique avec celui que Hanriot et Saint-Pierre ont obtenu à l'aide du chlorure de benzyle et du triphénylméthane potassé [*Bull.* (3) t. 1, p. 779] ; quant au carbure, il est sans doute identique avec celui que ces auteurs ont obtenu par réduct. du comp. oxygéné.

Enfin, les composés solides du produit brut sont accompagnés de produits oléagineux qui renferment du *dichlorophényléthylène* $\text{C}^6\text{H}^5\text{HC}=\text{CCl}^2$ qui distille à 225°, du *diphénylméthane* (b. à 292° et fus. à 227°), du *diphényldichloréthylène* $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C}=\text{CCl}^2$ (passant entre 300 et 340°) et du triphénylméthane.

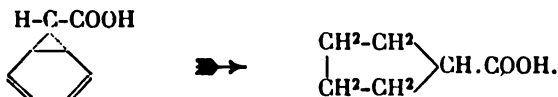
ED. WILLM.

Recherches sur l'aldéhyde 2.5-dichlorobenzoïque ; R. GNEHM et E. BAENZINGER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 296, p. 62-84 : 3.5 97). — Développement d'une note antér. [*Bull.* (3), t. 16, p. 1136].

Sur l'acide pseudophénylacétique ; Ed. BUCHNER (*D. ch. G.*, t. 33, p. 632 ; 25.3.97). — L'éther de l'acide pseudophénylacétique, formé par l'action d'un mélange de benzène et d'éther diazoacétique, donne sous l'influence d' AzH^3 la phénylpseudoacétamide $\text{C}^7\text{H}^7.\text{CO}.\text{AzH}^3$. Cette amide doit avoir la même constitution que l'éther phénylpseudoacétique, car elle possède toutes ses réactions : de même que le dihydrobenzène, elle se dissout en rouge orange dans H^2SO^4 , virant bientôt au bleu indigo, et s'oxyde à l'air.

Si l'on saponifie cette amide avec KOH, on obtient un acide isomère, l'ac. isophénylacétique $\text{C}^7\text{H}^7.\text{COOH}$. Crist. dans H^2O en aiguilles plates f. à 71, volatiles avec les vap. d' H^2O . Différents sels en ont été étudiés (Ca, Ba, Ag). Le nouvel acide donne un monohydrobromure $\text{C}^7\text{H}^7\text{BrCOOH}$ (f. à 127°) et un dihydrobromure $\text{C}^7\text{H}^7\text{Br}^2\text{COOH}$ (f. à 164°). Ces deux bromures décolorent KMnO^4 . L'amide $\text{C}^7\text{H}^7.\text{CO}.\text{AzH}^3$ se présente sous forme d'aig. jaunâtres f. à 129°, crist. dans le benzène ou l'éther acétique. Si l'on réduit le dihydrobromure avec NaIlg, on obtient un dérivé du tétrahydrobenzène. Si l'on effectue la réduction avec le Na et l'alcool amylique, on obtient l'ac. hexahydro-isophénylacétique, possédant

une odeur repoussante de sueur. Son amide $C^7H^{13}CO.AzH^3$ f. à $184-186^\circ$; il se forme en même temps un acide de la série du pentaméthylène



Cet acide inodore (f. à $124-126^\circ$) est volatil avec les vap. d' H^2O .

G. F. JAUBERT.

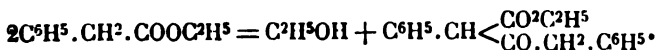
Action du zinc sur le mélange de bromisovalérate d'éthyle et d'aldéhyde benzoïque; synthèse de l'acide α -isopropyl- β -phényl-éthylénolactique; G. DAINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 213, 1897, fasc. 3). — Par l'action du zinc sur le mélange de bromisovalérate d'éthyle et d'aldéhyde benzoïque, il se forme un composé zinco-organique qui, décomposé par l'eau, donne l'éther éthylique de l'ac. α -isopropyl- β -phényléthylénolactique. Par saponification, on obtient l'oxyacide; minces aig. blanches, F. à $107-108^\circ$, peu volatil au b.-m., sol. dans l'eau froide, plus soluble à chaud. Le sel d'Ag est peu sol. à froid, sol. à chaud. Par distillation et aussi par l'action de SO^4H^2 , cet oxyacide se décompose en H^2O , CO^2 et en isopropylphényléthylène symétrique bouillant à $201-202^\circ$.

A. CORVISY.

Action du zinc sur le mélange de bromopropionate d'éthyle et d'aldéhyde benzoïque; synthèse de l' α -méthyl- β -phényl-éthylénolactique; DAINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 213, 1897, fasc. 3). — Par l'action du zinc sur le mélange de bromopropionate d'éthyle et d'aldéhyde benzoïque, il se forme un composé zinco-organique qui, décomposé par l'eau, donne l'éther éthylique de l' α -méthyl- β -phényléthylénolactique. L'acide fond à 95° ; il est sol. à froid dans 25 p. d'eau; il est plus sol. à chaud. Par distillation ou par l'action de SO^4H^2 , de HCl ou de HBr, il se décompose en H^2O , CO^2 et allylbenzène. Le sel d'Ag est sol. dans l'eau chaude, peu sol. dans l'eau froide.

A. CORVISY.

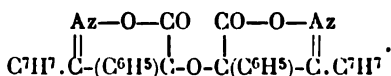
Sur l'éther diphenylacétylacétique; J. VOLHARD (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 296, p. 1 à 33; 3.5.97). — L'éthylate de sodium sec détermine la transform. de l'éth. phénylacétique en éther diphenylacétylacétique :



Après 1/2 h. de chauffage au B.-M., on refroidit rapidement, on traite le prod. par l'eau et l'ac. acétique qui sépare le nouvel éther en grumeaux crist. Cet éther cristall. dans l'alc. en aig. incol. fus. à 78-79°, insol. dans l'eau, sol. dans l'acétone, le chlorof., le benzène, etc. Saponifié par BaO^3H^3 , il est ppalement converti en ac. phénylacétique. — *Action de l'hydroxylamine*. Elle donne deux prod., l'un insol. dans CO^3Na^3 , l'autre sol. Le premier est l'oxime $\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}^3\cdot\text{C}(\text{AzOH})\text{---CH}(\text{C}^6\text{H}^5)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}^3\text{H}^5$, petits crist. fus. à 112-113°; le second, formé par élimination de $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$, est la *benzyl-*

Az-O-CO

phénylisoxazalone $\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}^3\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\text{C}^6\text{H}^5$ qu'on ppote par HCl de sa sol. dans CO^3Na^3 et qu'on fait cristall. dans l'alcool à 50 cent.: aig. brillantes, fus. à 106-107°, très sol. dans la plupart des dissolvants, non dans l'eau. Le sel $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^2\text{AzAg}$ est cristallin. Le sel d'aniline se sépare de l'éther en aig. fus. à 112-113°. Le sel de toluidine fond à 116-118°. Le sel de phénylhydrazine crist. dans l'alc. en tables fus. à 118-119°. — La sol. alc. de l'isoxazalone add. de FeCl^3 est colorée en vert, puis abandonne un ppté crist. incol., lamelles hexag. fus. avec décompos. à 148-149°. Sa compos. et son p. moléc. corresp. à la formule $\text{C}^{33}\text{H}^{24}\text{Az}^2\text{O}^5$, soit



AzH-AzH-CO

Benzylphénylpyrazolone $\text{C}^{17}\text{H}^7\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\text{C}^6\text{H}^5$. — On fait bouillir au B.-M. 5 gr. d'éther diphénylacétylacétique avec 1 gr. d'hydrate d'hydrazine et 8 gr. alcool. Par le refroidissement, il se dépose des aig. fus. à 125-126°; après crist. dans le toluène, le p. de fus. devient 137-141° pour s'élever à 172° par une nouv. cristall. dans l'alcool, qui abandonne par refroidissement des aig. feutrées et par évapor. des crist. compacts. Ces crist. renferment les uns et les autres $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O} + \text{C}^3\text{H}^6\text{O}$ qui se dégage à 100°. — L'iodure de méthyle transf. cette pyrazolone en *dér. méthyle* $\text{C}^{17}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}$, fus. à 237-238°.

Benzyl-diphénylpyrazolone $\text{C}^{23}\text{H}^{18}\text{Az}^2\text{O}$. — Obtenue par l'action de la phénylhydrazine sur l'éther diphénylacétylacétique en sol. acétique. Elle crist. dans l'alc. chaud en fines aig. fus. à 231-232°. L'iodure de méthyle la convertit en *benzyl-diphénylméthylpyrazolone* $\text{C}^{23}\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{O}$, sol. dans les dissolv. organiques, peu dans l'eau bouillante et crist. en aig.

Éther diphenylacétylacétique et SO^4H^2 . — Cette action conduit, par élimination de $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$, à un dér. *naphthalique* représenté par

l'une des formules $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CH}^2\text{-CO} \\ \text{CO-CH} \end{cases} \text{C}^6\text{H}^5$ ou $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CH}=\text{C}(\text{OH}) \\ \text{C}(\text{OH})=\text{C} \end{cases} \text{C}^6\text{H}^5$;

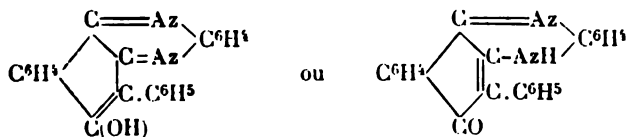
la 2^e formule est d'accord avec la solubilité dans CO^3Na^2 et la formation d'un dérivé diacétylé, mais non avec ce fait que PCl^5 est sans action. — La *naphthophénylrésorcine* ou *2-phényl-3-hydroxy-1-naphtol*, nom qui convient à cette formule, et se forme déjà à froid crist. dans le chlorof. chaud en tables hexag. ou octogonales fus. à 165-166°. Elle se colore en rose à l'air. Le dér. *diacétylé* crist. dans l'alc. en prismes incol. fus. à 136-137°, 5.

Le phénylhydroxynaphtol s'oxyde à l'air, surtout en présence des alcalis, par fixation de O^2 et élimin. de H^2O . Le chlorure ferrique produit la même réaction. La *phénylhydroxynaphthoquinone*

formée $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CO-C}(\text{OH}) \\ \text{CO-C} \end{cases} \text{C}^6\text{H}^5$ crist. dans l'alcool en longues aig.

jaunes, quelquefois rouges; dans le benzène en prismes striés qui s'effleurissent à l'air et deviennent d'un jaune d'or. Tous ces cristaux fondent à 146-147°. Ils sont sol. dans AzH^3 et les carbonates alcalins avec une couleur brune. Le sel $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}^3\text{Ag}$ est un ppté cristallin brun. L'éther $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}^3\cdot\text{CH}^3$ est en grands crist. jaune brun fus. à 122-123°, insol. dans les alcalis. L'acétate $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}^3\cdot\text{OC}^2\text{H}^3\text{O}$ cristall. dans l'alc. en tables jaunes fus. à 112-113°, 5. La *phénylhydrazone* $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}^2\cdot\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5$ crist. dans l'alc. en aig. prismatiques orangées fus. à 200° avec effervescence; dans aucun cas, on n'a obtenu la diphenylhydrazone. De même, on n'a obtenu que la *monoxime* $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}^2\cdot\text{AzOH}$ en fines aig. jaunes fus. à 215-216° avec décomp.

Phénylhydroxynaphthophénazine



On l'a préparée par ébullition de l'hydroxyquinone avec de la phénazine libre, en sol. alcool. Elle crist. dans le chlorof. en fines aig. d'un rouge violet, fus. à 229-231°, sol. dans SO^4H^2 avec une coul. verte. La *combin. sodique* crist. en longues aig. rouges, sol. dans l'eau et dans l'alcool. Le sel $\text{C}^{22}\text{H}^{13}\text{Az}^2\text{OAg}$ est un ppté violet. — Le dér. *acétylé* crist. dans l'alcool amylique en aig. jaunâtres, fus. à 262-262°, 5.

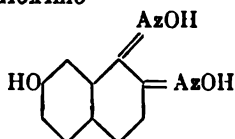
Phénylnaphtaline $C^{10}H^4$ $\begin{cases} CH=CH \\ | \\ CH=C.C^6H_5 \end{cases}$ — Elle prend naissance

par la distillation de l'hydroxyquinone avec de la poudre de zinc dans un courant de H. Purifié par expression et crist. dans l'alcool, ce carbure fond à 101-102°, dist. à 346-347° et offre tous les autres caractères de la β -phénylnaphtaline. L'ac. chromique le transforme en phénylnaphtoquinone fus. à 108-109° (Zincke et Breuer). L'oxydation incomplète fournit la *quinhydron* $C^{10}H^{11}O^2.O.C^{10}H^{11}O^2$, petits crist. rouge grenat fus. à 171°, 5-172°, 5.

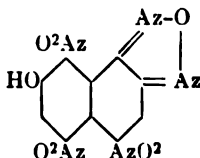
L'oxydation du *phénylhydroxynaphtol* par $FeCl^3$ fournit un composé crist. en fines aig. rouge brun fus. à 278-280°, qui, d'après le p. moléc., paraît constituer un polymère de l'hydroxyquinone, soit $C^{32}H^{20}O^6$.

ED. WILLM.

Sur quelques dérivés du dioxynaphtalène; R. NIEZKI et Th. KNAPP (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1119; 24.5.97). — Les auteurs ont préparé une β -naphtoldioxime



en faisant bouillir avec une solution alc. d'hydroxylamine le dérivé mononitrosé du dioxynaphtalène-2.7. Ce composé est en aig. orange, F. 195°. Il se transforme facilement en β -naphtolfurazane. L'action de $HAzO^3$ sur la β -naphtoldioxime est intéressante; en mettant en suspension la dioxime dans 5 fois son volume d'acide acétique, ajoutant le même volume de $HAzO^3$ de D 1,4 et chauffant au B.-M. jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, on obtient un *trinitro-dinitrosonaphtol*, F. 208°, et si l'on fait réagir $HAzO^3$ complètement à froid, il se forme un *dinitrosonaphtol*, F. 196°. Le dérivé acétylé du β -naphtolfurazane fournit par nitration du *trinitro- β -naphtolfurazane*, qui doit avoir la constitution



Les auteurs ont, en outre, étudié les produits de réduction de la

monoxime et de la dioxime. Ils ont remarqué que, dans l'amido-dioxynaphtalène obtenu par réduction du nitrosodioxynaphtalène, les deux hydrogènes du groupe amido sont substituables par l'acétyle, ce qui est un cas rare. En acétylant complètement, on obtient finalement un *tétracétylamidodioxynaphtalène* F. 135°.

En oxydant l'amidodioxynaphtalène, ils ont préparé l'*oxynaphtoquinone-1.2.7* qui, à l'état pur, est en aig. brunes F. 194°. Lorsqu'on réduit avec précaution la dioxime avec du chlorure d'étain et de l'acide chlorhydrique, il se forme le *chlorhydrate de diamido-β-naphtol*, dont le *dérivé triacétylé* fond à 244-245°.

F. REVERDIN.

Sur quelques dérivés de l'antraquinone et de l'anthracène en position 1; C. GRAEBE et S. BLUMENFELD (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1115; 24.5.97). — Comme il y avait jusqu'ici quelques doutes sur les produits de monosubstitution de l'antraquinone en position 1, les auteurs ont trouvé intéressant d'en préparer en partant d'une matière première dont la constitution était bien établie. Ils ont choisi à cet effet l'acide *1-antraquinone-carbonique*, préparé au moyen de l'acide hémimellithique. Ils ont obtenu les meilleurs rendements en introduisant l'acide benzoylphtalique dans 10 fois son poids de H²SO⁴ chauffé à 150° et maintenant la température pendant 5 minutes. L'acide anthraquinone-carbonique a été caractérisé par sa transformation en *éther méthylique*, F. 189°. Les auteurs ont préparé l'*amide* $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} C^6H^3.COAzH^2$, F. 280°, qui, traitée par le brome en présence de potasse caustique, leur a fourni la *1-amino-antraquinone*, F. 212-213° (l'*α-amino-antraquinone* F. 256° est à supprimer de la littérature chimique, d'après les recherches des auteurs). Le *dérivé acétylé* fond à 215°. — Les recherches faites dans le but de préparer le 1-amino-anthracène par réduction du dérivé correspondant de l'antraquinone, ou au moyen de l'amide de l'acide anthracène-carbonique, d'après la méthode de Hofmann, sont restées sans résultat. En réduisant l'acide 1-antraquinone-carbonique au moyen de 20 fois son poids de poudre de zinc et d'ammoniaque étendue en chauffant au B.-M., les auteurs ont obtenu l'acide anthracène-carbonique, F. 245°, lequel crist. dans l'alc. en aig. jaunes. Son *amide* $C^{14}H^9COAzH^2$ fond à 260°. tandis que celle de l'acide 2-anthracène-carbonique fond à 293-295°.

F. REVERDIN.

Sur un dérivé de l'ac. phtalique; M. ROGOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 145; 1897, fasc. 2). — Faisant agir le

chlorure de phtalyle sur l'aniline et traitant à plusieurs reprises par de l'alcool à la température ordinaire le produit de la réaction, l'auteur a obtenu un corps dont le point de fusion est plus élevé que celui du phtalanile et qui, à en juger d'après la proportion d'azote qu'il contient, a vraisemblablement la formule $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C(AzHC^6H^5)_2OH \\ CO.OC^6H^5 \end{smallmatrix}$.

La formation de ce corps s'explique en partant de la formule non symétrique du chlorure de phtalyle, elle a lieu en deux phases : dans la première, deux Cl sont remplacés par deux résidus C^6H^5AzH ; dans la seconde, il y a union avec les éléments de l'alcool. — L'étude de ce corps et d'autres dérivés des ac. phtalique et succinique sera publiée ultérieurement.

A. CONVIST.

Sur la structure des éthers composés de l'ac. phtalique et de l'ac. succinique; M. ROGOF (*Journ. Soc., phys. chim. R.*, t. 29, p. 194; 1897, fasc. 3). — Pour étudier la structure des éthers composés de l'ac. phtalique et de l'ac. succinique, l'auteur a préparé les éthers de ces corps avec l'eugénol; il les obtient en chauffant à 100° le mélange d'eugénol et de chlorure de phtalyle ou de succinyle. — L'éther phtalique crist. en aig. F. 98°,5-99°; il n'est pas altéré par le sel de NaOH à 10 0/0; il donne une coloration rose avec SO^4H^2 concentré; en sol. alc. il ne change pas la couleur de Fe^2Cl^6 ; il est sol. dans l'acétone, le chloroforme, le benzène, l'acétate d'éthyle, CS^2 , moins sol. dans l'éther; il se dissout à l'ébull. dans l'ac. acétique, l'alcool, la ligroïne, d'où il crist. par refroidissement; il est très peu sol. dans l'éther de pétrole et dans l'eau. Cet éther se saponifie par KOH alcoolique; il ne réagit pas sur la phénylhydrazine. — L'éther succinique cristallise en prismes fus. à 89°,5-90°; vis-à-vis des dissolvants il se comporte comme l'éther phtalique. Avec l'aniline, il produit des crist. fus. à 226-227°, qui, d'après l'analyse, doivent être un succinanilide $C^6H^5AzH.CO.CH^2-CH^2.COAzH.C^6H^5$. La phénylhydrazine donne, avec l'éther succinique, la succinylphénylhydrazine $C^6H^5HAz.HAzCO.CH^2.CH^2.COAzH.AzH.C^6H^5$, fus. avec décomposition à 207°. — L'auteur ayant chauffé avec de l'aniline les éthers phtaliques de l'eugénol, du phénol et du paracrésol, a toujours obtenu le phtalanile $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} AzC^6H^5$. Il croit pouvoir en conclure que la structure des éthers phtaliques est symétrique, malgré l'opinion contraire. On considère aujourd'hui comme symétrique, la structure du succinanilide et du succinylphénylhydrazide; il doit en être de même de celles des éthers composés de l'ac. succinique,

mais cela doit résulter d'une migration lors de la formation des éthers.

A. CORVISY.

Sur la cétocumarane et quelques-uns de ses produits de condensation ; P. FRIEDLÄNDER et J. NEUDÖRFER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1077; 24.5.97). — Les auteurs ont obtenu précédemment par condensation des aldéhydes aromatiques avec le bromure d'oxycétophénone des dérivés de la flavone ; il leur a paru intéressant de chercher à préparer la substance-mère de ces combinaisons, la flavone non substituée, et ils ont étudié dans ce but l'o.-oxycétophénone. Ils ont réussi à bromer ce dérivé dans la chaîne latérale et à préparer au moyen de ce bromure, par élimination de l'acide bromhydrique, un anhydride interne $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} O \\ CO \end{smallmatrix} > CH^3$, qu'ils désignent sous le nom de *cétocumarane*.

Cette substance se rapproche beaucoup, par sa constitution et par ses propriétés, de l'indoxyle. Le bromure d'oxycétophénone, de même que la cétocumarane, réagissent avec les aldéhydes pour donner naissance à des composés que les auteurs considèrent comme des flavones, tandis que Kostanecki et Kesselkaul les considèrent comme des oxindogénides. L'o.-oxycétophénone a été préparée en transformant l'acide o.-nitrophénylpropionique en nitrophénylacétylène, celui-ci en amidophénylacétylène, puis en amidoacétophénone, qui a été ensuite diazotée et bouillie avec de l'eau. L'acétyl-o.-oxy-acétophénone $C^6H^4 < \begin{smallmatrix} OCOCH^3 \\ COCH^3 \end{smallmatrix} >$ cristallise dans l'alc. en tables hexagonales F. 89°. Le bromure correspondant est en aig. blanches F. 67°. La cétocumarane, qu'on obtient en faisant bouillir le bromure avec de l'eau et de la craie, se présente sous la forme d'aig. blanches F. 97°. En chauffant sa sol. alcaline, elle se décompose en donnant de l'aldéhyde salicylique ; traitée en solution alcaline par les oxydants tels que H^2O^2 ou la liq. de Fehling, elle donne une solution rouge fuchsine renfermant une substance qui doit être considérée comme du bleu d'indigo, dépourvu d'azote. En faisant réagir la benzaldéhyde sur le cétocumarane en présence d'acide chlorhydrique concentré, il se forme la *flavone* $C^{15}H^{10}O^2$, insoluble dans l'eau et les alcalis, F. 108°, sol. dans H^2SO^4 conc. en jaune orange. L'aldéhyde protocatéchique fournit dans les mêmes conditions la *dioxyflavone*, F. 224°, se dissolvant dans H^2SO^4 conc. en orange et dans NaOH conc. en violet bleu intense. La *méthylènedioxyflavone*, préparée par condensation du pipéronal et de la cétocumarane, est en aig.

jaune intense, F. 192°; elle est insoluble dans les alcalis, soluble dans H²SO⁴ conc. en rouge éosine.

F. REVERDIN.

Sur les éthers oxydes contenant des radicaux tertiaires; V. MAMONTOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 230, 1897, fasc. 4). — Par l'action d'une petite quantité de SO⁴H² sur le mélange des alcools correspondants, on a obtenu les éthers: (C⁶H⁵)³C.O.C²H⁵, (C⁶H⁵)²C.OC³H⁷, (CH³)³C.O.C²H⁵ et (CH³)²(C²H⁵).C.O.C²H⁵. — Dans les conditions de l'opération, il ne se forme un éther oxyde que si l'un des alcools est tertiaire. — Dans l'action d'un peu d'acide (1 cc. SO⁴H² sur 50 cc. d'alcool) sur le triméthylcarbinol pur, bien qu'on n'obtienne pas d'éther oxyde, il ne se forme pas de produits de condensation de l'isobutylène, mais seulement ce dernier carbure; une partie de l'alcool reste inaltérée. — Les trois premiers des éthers précités ont été soumis à l'action des hydracides; il s'est formé des alcools primaires et des éthers halogénés des alcools tertiaires; dans tous les cas, l'halogène s'unit au radical le plus riche en carbone, contrairement à la règle de Silva, pour les éthers mixtes des alcools primaires et secondaires. A. CORVSY.

Les dinitrosamines de l'éthylèneaniline, des éthylènetoluidines et leurs dérivés; F. E. FRANCIS (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 422: 4.97). — Fischer et Hepp ont montré que les nitrosamines aromatiques, par traitement avec l'alcool chlorhydrique, donnent des dérivés paranitrosés. L'auteur a cherché à effectuer des réactions analogues avec les dinitrosamines; la transformation moléculaire ayant lieu sous l'influence d'un mélange d'ac. acétique glacial et d'HCl concentré. Les dérivés dinitrosés obtenus, sont aisément réduits en diamines correspondantes; ces dernières, provenant de la dinitrosoéthylèneaniline, donnent de la quinone par oxydation avec le bichromate de potasse, se rattachant ainsi au type de l'éthylèneparaphénylènediamine; elle sont rapidement décomposées par AzO³H et donnent des colorations caractéristiques par Fe²Cl⁶; elles ne réagissent pas sur les cétones, mais se condensent rapidement avec les aldéhydes, une molécule de la base réagissant sur deux d'aldéhyde.

Chlorhydrate de paradinitrosoéthylèneaniline



— Poudre crist., jaune-brun, sol. d. eau en la colorant en jaune intense, un peu sol. d. alc., ac. acétique chaud, insol. d. éther

et le benzène. La base libre est une poudre brun orangé, peu sol. d. les solvants ordinaires.

Ethylènediphénylène-paratétramine $C^2H^4(AzH-C^6H^4-AzH^3)_2$ — F. à 150. Cristaux peu sol. d. les solvants ordinaires.

Chlorhydrate d'éthylènediphénylène-paratétramine



— Cristaux plats, très sol. d. eau, insol. d. HCl; ce sel est coloré en rouge intense par Fe^2Cl^6 .

Ethylènetétracétyldiphénylène-paratétramine



— Poudre cristalline, insol. d. les solvants ordinaires, sol. d. les ac. dilués. F. vers 290°.

Ethylædibenzylidènediphénylène-paratétramine



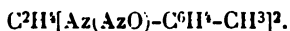
— Aiguilles jaunes, f. à 226-227°; très sol. d. chloroforme, peu sol. d. alcool bouillant, insol. d. éther et eau; avec l'alcool chlorhydrique, elles forment une solution rouge en déposant un chlorhydrate instable.

Ethylènedisalicylidènediphénylène-paratétramine



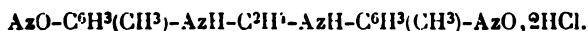
— Petits crist. en tables plates, jaune orangé; f. à 224°; peu sol. d. alcool, benzène, chloroforme; insol. dans éther et eau; se décomposant par HCl dilué.

Dinitrosamine de l'éthylène-orthotoluidine



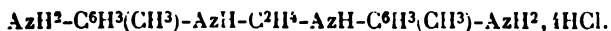
— Masse crist. jaune pâle; f. à 94-95°; sol. d. les solvants organiques.

Chlorhydrate d'éthylène-paradinitroso-orthotoluidine



— Poudre crist. jaune verdâtre, sol. d. eau et alcool, insol. d. éther et benzène.

Chlorhydrate d'éthylènediorthotoluyène-paratétramine



— Petites aig., très sol. d. eau; la solution bleuit à l'air.

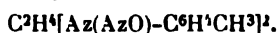
Ethylènedibenzylidènediorthotolylèneeparatétramine

— Cristaux en tables plates, jaunes; f. à 175-176°; très sol. d. chloroforme, peu d. éther et alcool.

Ethylènemétatoluidine $\text{CH}_3\text{--C}^6\text{H}_4\text{--AzH--C}^2\text{H}^4\text{--AzH--C}^6\text{H}_4\text{--CH}_3$. — Le chlorhydrate est en aig. colorées, insol. d. HCl concentré, sol. d. alcool chaud, dissociées par l'eau chaude. La base libre crist. difficilement; f. à 58°.5.



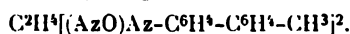
— Crist. en tables plates; f. à 126°; très sol. dans l'éther, le sulfure de carbone, le benzène; insol. d. alcool à froid.

Dinitrosamine de l'éthylènemétatoluidine

— Petits crist. jaunes; f. à 112°; très sol. d. alcool chaud, sol. d. le benzène, l'éther et le sulfure de carbone.

Ethylènedimétatolylèneeparatétramine

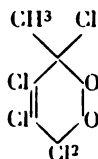
— Petits cristaux plats, sol. d. l'eau chaude, devenant rouge carmin avec Fe^2Cl^6 , très sol. d. alcool et benzène chaud, insol. d. éther et sulfure de carbone; f. à 143°.

Dinitrosamine de l'éthylèneeparatoluidine

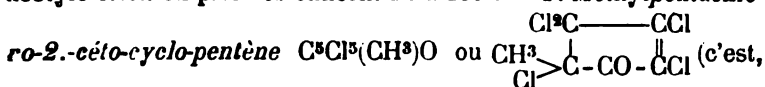
— Masse crist. jaune pâle, f. à 183°, insol. d. alcool et éther, sol. d. le chloroforme et l'ac. acétique chaud.

A. HÉBERT.

Action de Cl sur la crésylène-o.-diamine; W. PRENNTZELL (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 296, p. 180-198; 21.5.97). — 1.-Méthyl-2.2.-dicétopentachloro-cyclo-hexène. — Après avoir décrit la préparation du trichlorotoluène 4.5.6. ($\text{CH}_3=1$) F. à 40° et du diamidotrichlorotoluène par réduction du dér. dinitré, aig. F. 197-203°, il décrit la chloruration de cette diamine, opération difficile à effectuer; on opère sur 5^{gr} de diamine délayée dans 40^{gr} ac. acétique et 3^{gr},5 HCl (D=1,19), saturant par HCl et par Cl, à 5 ou 10°. Le dicétochlorohexène doit avoir, d'après Küster, pour constit.



Son *hydrate* ($2\text{H}^2\text{O}$) est très sol. dans l'éther et dans l'ac. acétique, peu dans le benzène et cristall. en prismes d'un jaune d'ambre, F. à $86-88^\circ$. Il est converti par SnCl^2 en *méthyltrichloropyrocatechine* $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^3_{(1,2)}\text{Cl}^3_{(4,5,6)}$, longues aig. incol. rougissant à la longue, F. à 168° , sol. dans l'eau bouill. et dans les dissolvants organiques. Son *dér. diacétylé* est en lamelles F. à 165° . Son oxydation en sol. acétique par AzO^3H la convertit en *quinone* corr. $\text{C}^7\text{H}^2\text{Cl}^3\text{O}^3$, très sol. et cristall. en aig. rouges. — L'action ménagée en CO^3Na^2 sur la chlorodicétone 1.2.3 conduit à l'ac. *méthylpentachloro-cyclo-penténoxy-carbonique* $\text{C}^5\text{Cl}^5(\text{CH}^3)_{(1)}(\text{OH})_{(2)}\text{CO}^2\text{H}$, lamelles transparentes, F. à 90° , sol. dans l'éther, peu dans le benzène; les crist. s'effleurissent dans le vide et F. alors à 123° avec dégag. gazeux. Ses sels et lui-même sont peu stables. Le *dér. acétylé* crist. en prismes clinorh. F. à 160° . — 1.-*Méthylpentachloro-*

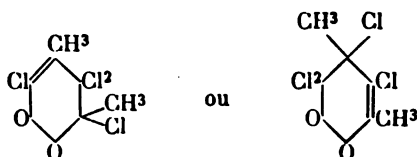


des 3 formules possibles, celle qui est la plus probable d'après la conduct. électr., suivant Küster). Cette cétone est produite par l'action de CaOCl^2 sur la chlorodicétone. Il y a comme pour la dicétone (*dér.* du diamidotoluène 1.3.4 des isomères, la cétone α , liquide et la cétone β , solide. La première s'obt. en outre exclusivement par l'oxyd. de l'ac. pentène-carbonique ci-dessus par CrO^3 ; c'est une huile jaunâtre, d'une odeur camphrée, volatile avec la vap. d'eau; $D_{19} = 1,610$; $n_D = 1,55127$. L'*anilide* $\text{C}^5\text{Cl}^4.\text{CH}^3.(\text{AzHC}^6\text{H}^5)\text{O}$ obt. dans l'alc. cristall. en fines aig. F. à 195° . La *phénylhydrazine* provoque le remplacement de Cl^4 par $2(\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5)$. La combin. produite, $\text{C}^5\text{Cl}(\text{CH}^3)(\text{Az}^2\text{HC}^6\text{H}^5)^2\text{O}$ (pyrazolidone?), crist. en aig. d'un rouge clair, F. à 202° . — La cétone β , obtenue avec α dans l'action de CaOCl^2 sur la chlorodicétone, crist. dans un mélange de benzène et d'éther en crist. limpides, F. à 91° . La *pyrazolidone* corr. est en lamelles rouges, F. à 197° . — L'ac. β -*méthyltétrachlorobutène-carbonique* $\beta\text{C}^4\text{Cl}^4(\text{CH}^3)\text{CO}^2\text{H}$ ou $\text{CH}^3.\text{CCl}=\text{CCl}.\text{CCl}=\text{CCl}.\text{CO}^2\text{H}$ se distingue de l'ac. α (voir le mém. préc.) par la position de CH^3 . Il crist. dans le benzène bouill. en prismes limpides, courts; dans l'ac. acétique aq. en petites aig.; il fond à 145° . Il est très stable et ses sels alcalins sont solubles dans l'eau; le sel $(\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}^4\text{O}^2)^2\text{Ba}.511^2\text{O}$ crist. dans un mélange d'alcool et d'éther en fines aig. L'*éther méthylique* est liquide. Le Hg^2Na transf. cet ac. chloré en ac. β -*méthylbutylène-carbonique* $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$, liquide distill. à $203-204^\circ$ (à $120-123^\circ$ sous 28^{mm}); le sel de la $\text{Ca}(+3\text{H}^2\text{O})$ est en lamelles

très sol. ; le sel $C^6H^3O^2Ag$ crist. dans l'eau bouill. en lamelles. La *combin. indifférente* $C^{10}Cl^6(CH^3)^2O^2$ produite comme l'isomère décrit dans le mém. préc. est en petites aig. F. à 175° avec dégag. de gaz. Elle se produit aussi par réduction ($SnCl^2$) de la pentachlorocétone α liquide.

ED. WILLM.

Action de Cl sur le m.-o.-amidoxy-m.-xylène et sur le diamido-m.-xylène ; Br. FRANCKE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 296, p. 198-216 ; 21.5.97). — 1.3-Diméthyl-4.5-dicétotétrachloro-cyclohexène. — Le m.-o.-amidoxy-m.-xylène a été préparé par diazotation puis nitration de la m.-xylidine. Le nitroxylénol produit crist. dans l'alcool et fond à 72° (69° d'après Lako) et fourn. par réduction le m.-o.-amido-m.-xylène $C^6H^3(OH)_4(AzH^3)_5(CH^3)_{1,3}$ qui crist. dans le benzène ou l'alcool en lamelles nacrées F. à $133-134^\circ$. L'action énergique du chlore sur cet amidoxyphénol aussi bien que sur le diamidoxyène corr. fournit l'hydrate de 1.3-diméthyl-4.5-dicétotétrachloro-cyclohexène



cristall. avec $2H^2O$, en prismes limpides clinorh. sol. dans l'éther et l'ac. acétique, à peine dans l'eau et dans le benzène. Il fond à 63° puis se solidifie de nouveau vers 130° et bout vers 196° . Les crist. perdent leur eau dans le vide et laissent la dicétone liquide. L'eau n'agit sur cette chlorodicétone que vers 170° , sans réaction déterminée ; l'ébullition avec le méthanol fournit un méthylate $C^6Cl^4(CH^3)^2O < \begin{smallmatrix} OH \\ OCH^3 \end{smallmatrix}$, dédoublable par HCl et crist. en prismes clinorh. F. $115-120^\circ$.

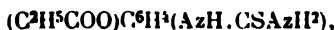
La réduction par $SnCl^2$ fournit la 1.3-diméthyl-2.6-dichloropyrrocatechine $C^6(CH^3)^2Cl^2(OH)^2$ qui se sépare de ses solutions (alcool, éther ; eau bouill. ; benz. b.) en une masse spongieuse ; elle fond vers 149° et se sublime lentement vers $110-120^\circ$; le dér. diacétyl est en petits crist. F. à 160° . La quinone corr. $C^6(CH^3)^2Cl^2O^2$ est une poudre crist. F. à 108° . — Les diméthyltétrachloro-cétopentènes α liquide et β solide, $\begin{array}{c} ClC-CClCH^3 \\ | \\ CH^3C-CO-CCl^2 \end{array}$ et $\begin{array}{c} Cl^2C-CCl^2 \\ | \\ CH^3.ClC-CO-CCl^2 \end{array}$ sont produits par l'action de $CaOCl^2$ sur la dicétone ou son hydr. Elles sont entraînables par la vapeur d'eau et peuvent être séparées

par refroidissement. La *cétone* β , très sol., sauf dans l'eau, crist. par évap. de sa vol. benzénique en octaèdres clinorh. F. à 60°. Elle n'offre pas la réaction de la cétone correspond. C^3Cl^6O . — La *cétone* α purifiée par distillation dans le vide (185°) est dédoublée par les alcalis en produisant l'acide *diméthylchlorobutène-carbonique* $C(CH^3)Cl = CCl-C(CH^3) : CCl.CO^2H$ qui crist. dans le benzène en tables orthorh. F. à 112° que Hg^2Na transf. en ac. *diméthylbutène-carbonique* $CH^3.CH^3.CH=CH(CH^3).CH^3COH$ qui a été caractérisé par le sel $C^7H^{11}O^2Ag$; distillé avec la vap. d'eau, il donne la *lactone* corr., sol. dans l'éther et crist. en lamelles hexag. F. à 47-48°. — L'action de CO^2Na^2 sur la tétrachlorodiacétone ne fournit pas l'ac. diméthyl-tétra-chloroxy-cyclo-penténique $C^3Cl^4(CH^3)^2OH.CO^2H$ mais son prod. de décomp. le *corps indifférent* $C^{10}Cl^4(CH^3)^4O^2$ sol. dans l'éther, le benzène, AzO^3H , moins dans l'alcool, à peine dans l'eau et crist. dans l'ac. acétique en prismes quadrangulaires, F. à 173°. Il se produit en même temps un *acide* $C^3Cl(CH^3)^2O^2.CO^2H$ qui crist. dans l'eau en fines aig. F. à 185°. Le sel $C^6H^6ClO^4Ag$ est un ppté cristallin. Le sel d'ammonium crist. en lamelles insol. dans l'alc. L'éth. $C^6H^6ClO^4CH^3$ est en crist. F. à 81°,5. ED. WILLM.

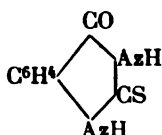
Action de Cl sur l'o.-diamidopseudocumène; Fr. HODES (*Lieb. Ann. Ch.* t. 296, p. 216-219; 24.5.97). — Conduite comme pour les autres o.-diamines elle fournit un produit huileux qui se comporte comme les dicéto-cyclo-pentènes. Il donne par réduction la 1.4.5.6 *triméthylchloropyrocatechime* $C^6(CH^3)^3(ClOH)^2$ masse spongieuse, F. à 131-132°; le *dér. diacétylé* $C^6H^6ClOC^2H^3O)^2$ F. à 162-163° et crist. en lamelles brillantes. La *quinone* $C^6H^6ClO^2$ crist. dans le benzène en petits crist. rouge foncé, F. à 96-97°.

ED. WILLM.

Sur quelques dérivés de l'acide anthranilique; H. RUPE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1097; 24.5.97). — L'auteur décrit les dérivés suivants de l'acide anthranilique : *Acide m.-nitroacétylanthranilique* $AzO^2.C^6H^3(AzH.C^2H^3O)COOH$, aig. jaunes, F. 152°, obtenu en nitrant l'acide acétylanthranilique en solution sulfonique. Il fournit par désacétylation l'*acide nitroanthranilique* (acide 5-nitro-2-aminobenzoïque), aig. jaunes, F. 263°. Les matières colorantes azoïques que l'on obtient avec cet acide sont de la même nuance sur laine et soie que celles de la p.-nitraniline; elles tirent sur mordant à cause de la présence du groupe $COOH$. — *Thio-urée de l'éther éthylique de l'acide anthranilique*

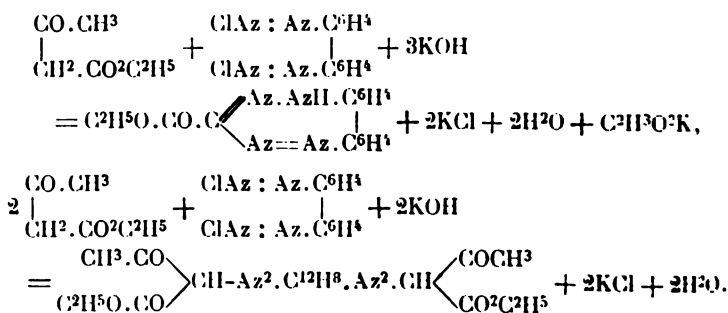


long. aig. blanches, F. 120-121°. En faisant bouillir pendant 40 heures en solution aqueuse le chlorhydrate de l'éther anthranilique avec un excès de sulfocyanure de potassium ou en chauffant la thio-urée pendant 5 minutes au bain d'huile à 125°, on obtient la *céthiotétrahydroquinazoline*



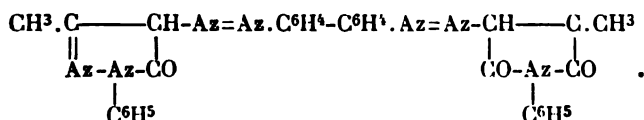
aig. brillantes, F. 284°. La réduction de l'acide m.-nitroanthranilique diazoté en dérivé hydrazinique présentant des difficultés, l'auteur a fait réagir, pour obtenir un de ces dérivés, la phénylhydrazine sur l'éther éthylique de l'acide m.-nitro-o.-chlorobenzoïque; il a obtenu de cette manière la *nitrophénylimidazole* $\text{AzO}^2\text{-C}^6\text{H}_3 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{AzH} \end{smallmatrix} > \text{AzC}^6\text{H}_5$, aig. fines F. au-dessus de 260°, ainsi que l'éther éthylique de l'acide *nitrophénylhydrazidobenzoïque* $\text{AzO}^2\text{.C}^6\text{H}_3 < \begin{smallmatrix} \text{COOC}^2\text{H}_5 \\ \text{AzH. AzH. C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix} >$, qui se forme en même temps et qui est en longues aig., jaune d'or, F. 129-130°. F. REVERDIN.

Action du chlorure de tétrazodiphényle sur l'éther acétylacétique; Edg. WEDEKIND (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 295, p. 324-329; 18.3.97). — Suivant qu'on emploie 1 ou 2 moléc. d'éther acétylacétique, on obtient des réactions différentes :



Dans le 1^{er} cas, il se forme un comp. rouge que l'auteur nomme *éther cycloformazyllormique*. L'oxydation le convertit en une base jaune, *hydrate du tétrazolium corr.* $\text{C}^2\text{H}^5\text{O.CO.C} \begin{array}{c} \nearrow \text{Az.AzOH.C}^6\text{H}^5 \\ \searrow \text{Az}=\text{Az-C}^6\text{H}^5 \end{array}$ l'éther *cyclodiphénylhydroxytétrazolium carbonique*. — Le produit

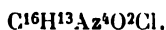
formé dans la 2^e réaction peut être envisagé comme la *phénylhydrazone de l'éther dibutanonique*, ou *diacétylglyoxylique* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \rangle \text{C} = \text{Az} \cdot \text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 - \text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{AzH} \cdot \text{Az} = \text{C} \langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, composé pouvant, par ses deux groupes CO, réagir encore sur 2 mol. de phénylhydrazine, réaction dans laquelle il y a en même temps élimination de 2 mol. d'alcool et formation de *bis-méthylphénylpyrazolone-azobenzène* $\text{C}^{32}\text{H}^{26}\text{Az}^2\text{O}^2$, soit



PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Cycloformazylformiate d'éthyle* $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{Az}^4\text{O}^2$. — On traite 20 gr. de benzidine transformée en chlorhydrate par 46^{gr},8 AzO^2Na à 3° ou 5°, puis on fait couler la solution, en même temps que 14^{gr},3 d'éther acétylacétique, dans une solution refroidie à 0° de 28 gr. KOH dans 280 cc. d'eau. Le produit se sépare aussitôt en flocons d'un rouge noir. Ce corps se ramollit à 200° et ne fond pas à 280°; il est sol. dans CHCl_3 et CS_2 , moins dans le benzène et dans l'alc., insol. dans l'eau. Il se diss. dans SO^4H^2 avec une coul. verte.

La *phénylhydrazone diacétylglyoxylique* $\text{C}^{24}\text{H}^{26}\text{Az}^4\text{O}^6$ s'obtient de même avec un excès d'éther acétylacétique. Elle se dépose en grumeaux jaunes qui crist. dans l'ac. acétique aqueux ou dans l'alcool en petites aig. j., fus. à 197-198°. Elle est sol. dans les alcalis, et la sol. traitée par 2 mol. de chlorure de diazobenzène, fournit un corps brun fus. à 235-240°.

Chlorure d'éther cyclodiphényltétrazolium-carbonique



— On fait passer un cour. de gaz nitreux dans 20 gr. d'éther cycloformazylformique dissous dans 300 cc. CHCl_3 et add. de HCl alcoolique. Le résidu de la distillation de la solution filtrée est ensuite épuisé par l'alc. bouill., add. de HCl. La sol. alcool. concentrée abandonne des flocons jaune clair; le reste du produit peut être ppté par l'éther ou la ligroïne. Ce chlorure est sol. dans l'alc. bouill., l'acétone, le benzène. Traité par les agents red. il régénère l'éther cycloformazylformique. — *Bisméthylphénylpyrazolonazobenzène* $\text{C}^{32}\text{H}^{26}\text{Az}^2\text{O}^2$. — C'est une poudre microcristalline rouge, fusible avec décomp. à 289°, très peu sol. dans la plupart des dissolvants. Il teint la soie et la laine en rouge orange.

1-Phényl-3-méthylpyrazolone-4-azobenzène $C^{16}H^{14}Az^4O$. — Ce composé, déjà décrit par Japp et Klingemann [*Bull.* (3), t. 4, p. 815], s'obtient aisément en traitant à l'ébullition 10 gr. d'éther azophénylacétylacétique par 5^{gr},5 de phénylhydrazine distill. sous l'un et l'autre dans l'ac. acét. crist. pptant par l'eau et faisant crist. dans l'alcool. Aig. orangées fus. à 155°. — *Chlorure de tétrazotophényle et ac. malonique*. — Le produit est un corps rouge brun, insol. dans les dissolvants habituels; c'est sans doute l'hydrure de cycloformazyle.

ED. WILLM.

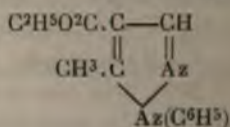
Combinaisons phénylhydraziniques asymétriques; H. RUPE et J. VŠETEČKA (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1101; 24,5.97). — On a déjà deux exemples du fait que lorsque l'acide chlorhydrique est lié à un résidu basique, la phénylhydrazine, en réagissant sur lui, donne lieu à la formation d'une combinaison α asymétrique, contrairement aux expériences faites avec les éthers halogénés; les auteurs ont trouvé un troisième exemple de ce fait, c'est la formation de la *phénylhydrazidoacétdiméthyl-p.-phénylènediamine* asym. $AzH^2.Az(C^6H^5)CH^2.CO.AzH.C^6H^4.Az(CH^3)^2$ par l'action de la phénylhydrazine sur le dérivé chloracétylé obtenu en faisant réagir le chlorure de chloracétyle sur la diméthyl-p.-phénylènediamine. Ce composé crist. en aig. jaunes, F. 134-135°. Les auteurs en décrivent la combinaison *benzaldéhydrique*, F. 184-185°; l'*éther acétacétique*, F. 185°; le *dérivé acétylé*, F. 158°. Le *dérivé nitrosé*, F. 165°, est identique à celui qu'on prépare au moyen de l'anilidoacétdiméthyl-p.-phénylènediamine.

F. REVERDIN.

Sur la série du pyrazol; L. CLAISEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 295, p. 301-324; 18.3.97). — Ces recherches, dues à MM. NIEGEMANN et THOMAS, font suite aux trav. de M. Claisen (*Bull.* (3), t. 12, p. 326, 932; 14, p. 748).

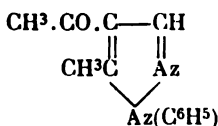
La phénylhydrazine réagit à froid sur l'*éther éthoxyméthylène-acétylacétique* pour donner le même prod. que l'*éther oxyméthylèneacétylacétique* avec élimination, dans le 1^{er} cas, de C^2H^6O , dans le 2^e cas, de H^2O .

Le produit formé $(C^6H^5O^2C.C=CH.Az^2H^2.C^6H^5)$ se transforme par la chaleur, en perdant H^2O , en *dérivé pyrazolique* $C^{13}H^{14}Az^2O^2$, soit (1-phényl-5-méthylpyrazol-4-carbonate d'éthyle)



constitution qui est confirmée par la distill. de l'ac. corresp. qui fournit le 1-phényl-4-méthylpyrazol. L'oxydation de l'ac. méthylé fournit un ac. dicarboxylé $C^6H^5 \cdot (C^3HAz^2) \cdot (CO^2H)^2$ (4.5) qui fournit par la distill. l'ac. 1-phényl-4-monocarboné stable, fus. à $221-222^\circ$ et ne se décomp. en CO^2 et phénylpyrazol que par une ébull. prolongée. L'ac. méthylcarboxylé primitif, qui fond à $167-168^\circ$, est donc l'ac. 5-méthyl-4-carbonique. L'ac. décrit par Ach possède à peu près ce point de fusion (168°), mais il a été reconnu que cet ac. était impur et que, convenablement purifié, il fond à 190° (ac. 3.4). De même, l'ac. dicarboné de Balbiano et Severini, est, non l'ac. 3.4 (fus. 200°), mais l'ac. 4.5 fus. à 231° .

L'*oxyméthylène-* et l'*éthoxyméthylèneacétylacétone* se comportent avec la phénylhydrazine comme les dér. acétylacétiques corr. en donnant le 1-phényl-4- acétyl-5-méthylpyrazol



PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Phénylhydrazine et éth. oxyméthylène-acétylacétique* — La réaction est énergique et fournit immédiatement le dér. pyrazolique si l'on ne refroidit pas et si l'on ne dissout pas les corps dans l'éther. Le prod. intermédiaire, *hydrazide* $C^6H^5O^3=CH.Az^2H^2.C^6H^5$ ou *hydrazone* $C^6H^5O^3-CH=Az^2HC^6H^5$, obtenu avec les dissol. éth. à -10° , crist. en aiguilles incol., fus. à $87-88^\circ$, sol. dans l'alcool, peu dans l'éther et très peu dans la ligroïne. — Le *phényl-5-méthylpyrazol-4-carbonate d'éthyle* $C^{13}H^{14}Az^2O^3$ crist. en grandes tables fus. à $55-56^\circ$. — L'ac. *carboxylé* corr. $C^{11}H^{10}Az^2O^3$ crist. en prismes fus. $167-168^\circ$, peu sol. dans l'eau froide, sol. dans l'alcool. Le sel de *Ag* est un ppté pulvérulent. Le sel $(C^{11}H^9Az^2O^3)Ca + 2H^2O$ est en lamelles. — L'*éther* $C^{11}H^9Az^2O^3.CH^3$ crist. en aig. fus. 71° . — Le *phénylméthylpyrazol* $C^{10}H^{10}Az^2$, obtenu par distill. de l'acide est une huile b. à $260-261^\circ$; l'*iodométhylate* crist. en petites tables fus. à 296° et l'*iodéthylate* en aig. fus. à 208° . — L'ac. *phénylpyrazoldicarbonique* (4.5), obt. en oxydant l'acide méthylcarbonique par MnO^4K , fond à $215-216^\circ$. L'*éther diméthylque* $C^9H^9Az(CO^2CH^3)^2$ crist. en aig. fus. à $75-76^\circ$. La *monamide* $C^9H^9Az \begin{smallmatrix} CO^2CH^3 \\ COAzH^2 \end{smallmatrix}$ crist. dans le méthanol en tables fus. à 186° . La *diamide* $C^9H^9Az(COAzH^2)^2$ est en aig. fus. à $253-255^\circ$. La *dianilide* crist. en lamelles fus. à $205-206^\circ$.

Phénylhydrazine et oxyméthylène ou *éthoxyméthylénacétone*. — La réaction effectuée à 0° en sol. éth. fournit le *1-phényl-4-acétyl-5-méthylpyrazol* $C^{12}H^{12}Az^2O$ qui crist. dans la ligroïne en prismes ou en tables fus. à 107-108° et distillant à 331-333° (745°), sol dans l'alcool, l'éther, peu dans la ligroïne; sol. dans HCl concentré. L'*iodométhylate* crist. en prismes incolores, fus. à 160°. — L'oxydation de ce pyrazol par MnO^4K conduit à l'*acide cétonique* $C^6H^5(C^3HAz^2) < \begin{matrix} CO.CO^2H \\ CH^3 \end{matrix} \begin{matrix} (4) \\ (5) \end{matrix}$ qui crist. dans l'eau chaude en aig. incol., fus. à 166°, sol. dans l'alcool, l'éther, le chlorof. Agité avec SO^4H^2 et du benzène brut, il donne une color. violette (réaction des ac. 1.2 cétoniques). Le sel de Ag. crist. en aig. assez sol. — Sa sol. aq. traitée par l'acétate de phénylhydrazine, fournit l'*hydrazone* $C^{12}H^{10}Az^2O^2 = Az.AzHC^6H^5$. — L'*isonitrosocétone* $C^6H^5(C^3HAz^2) < \begin{matrix} CH^3 \\ CO.CH = AzOH \end{matrix} \begin{matrix} (5) \\ (4) \end{matrix}$ préparé comme l'isonitrocamphe (t. 12, p. 1028) crist. dans l'éth. acétique en aig. soyeuses, fus. à 192° en se décomp. La soude la dédouble en $CAzH$ et ac. phénylméthylpyrazolcarbonique $C^{11}H^{10}Az^2O^2$, fus. à 167-168°, donc 1-ph.-5-méth.-4-carbonique, d'où découle la constit. du ph.-méth.acétylpyrazol.

ED. WILLM.

Réclamation; A. LADENBURG (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 295, p. 370-374; 18.3.97). — Elle a trait au mémoire de M. Lipp sur les dérivés tétrahydropyridiques [*Bull.* (3), t. 18, p. 802] et contient une critique de quelques faits signalés par cet auteur, notamment en ce qui concerne la méthylpipécolinalkine et ses sels. M. Lipp insinuait que le produit de M. Ladenburg était impur, imputation que M. Ladenburg retourne contre son auteur.

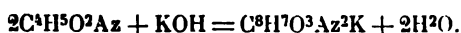
ED. WILLM.

Recherches sur les isoxazolones; Rod. UHLENBUTH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 296, p. 33 à 62; 3.5.97). — Le nom d'*isoxazolones* a été donné par Claisen à des anhydrides de cétoximes, p. ex. la

phénylisoxazolone $C^6H^5.C = Az \begin{matrix} \diagup O \\ | \\ CH^3-CO \end{matrix}$ résultant de l'action de

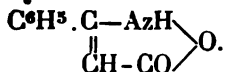
$Az(OH)H^3.HCl$ sur l'éther benzoylacétique [*Bull.* (3), t. 8, p. 246]. Hantzsch a obtenu peu après la *méthylisoxazolone* avec l'éther acétylacétique. L'auteur a étudié ces combinaisons, ainsi que les dérivés diméthylé et éthylméthylé. — Les isoxazolones sont incol. et cristallisables. Leur point de fusion s'abaisse par l'introduction des rad. alcool. et le ursolubilité est augmentée. Elles sont acides et décomposent les carbonates à froid. La composition des sels varie

avec la nature de l'isoxazolone. Avec la phénylisoxazolone il y a échange de 1 at. H contre 1 at. K (p. ex.); avec la méthylisoxazolone la réaction a lieu d'après l'éq. :



Dans les sels de diméthylisoxazolone, il y a remplacement de 1 at. de H soit dans 1, soit dans 2 moléc.

L'at. de H remplacé par un métal ou par un rad. alcool, doit être uni à l'azote, car la saponification de l'éther méthylque de la phénylisoxazolone en sépare de la *méthylamine*, d'où la formule



PHÉNYLISOXAZOLONE. — Aig. fus. à 152° (147 d'après Claisen), sol. dans l'alc. bouill., très peu dans l'eau bouill. et dans les dissolvants neutres. Le sel $C^6H^6O^2AzK$ crist. en lamelles nacrées anhydres. Les sels *alcalino-terreux* obt. par l'action de l'isoxazolone sur les carbonates crist. par la concentration; le sel $(C^6H^6O^2Az)^2Ba$ est en lamelles quadrang. peu sol. dans l'alcool $(C^6H^6O^2Az)^2Sr \cdot H^2O$ est en aig. ou en lamelles sol. dans l'eau et dans l'alcool, avec une réaction neutre; il en est de même de $(C^6H^6O^2Az)^2Ca$ qui est anhydre. Le sel de Ag est un ppté caillébotté. Le sel $(C^6H^6O^2Az)^2Cd + 5H^2O$ est en lamelles quadratiques devenant anhydres et fond à 102-110°. Ces sels prennent feu par l'add. de AzO^3H fumant. — Le sel de AzH^4 a déjà été décrit par Hantzsch. Le sel de *méthylamine* $C^6H^7O^2Az \cdot AzH^3ClH^3$ se dépose en longs crist. vitreux sol. dans l'eau et dans l'alcool, avec réaction neutre, fus. à 99°. Il se décomp. à la longue. Le sel de $AzH^2C^2H^5$ est en aig. fus. à 114°. Les sels de $AzH(CH^3)^2$ et $AzH(C^2H^5)^2$ sont oléagineux. Le sel d'*aniline* obtenu avec les sol. étherées est en crist. fus. à 110-111°, insol. dans l'eau, l'alcool et l'éther; le sel de *toluidine* fond à 117° et celui de *phénylhydrazine* à 153°. — Les éthers, obtenus par le sel d'argent et les iodures alcool. ou par l'action de SO^4H^2 et de l'alcool corresp. sont sol. dans l'alcool froid et dans le benzène. L'éther méthylque $C^6H^7O^2AzCH^3$ crist. en prismes pyramidés fus. à 78°. L'éther éthylique est en prismes clinorh. et fond à 76°.

MÉTHYLISOXAZOLONE. — Elle a été préparée, avec quelques modifications d'après le procédé indiqué par Hantzsch [*Bull.* (3), t. 6, p. 337]. La détermin. cryoscopique (dans le phénol) du p. moléc. a conduit cet auteur au nombre 81 (théor. = 99); l'auteur est arrivé (dans la naphthaline) aux nombres 211-224,8 ce qui conduit à doubler

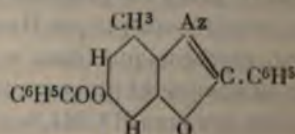
sa formule, conclusion justifiée du reste par la composition de ses dérivés qui se produisent avec élimination de H^2O pour la formule $C^8H^{10}AzO^4$. Le sel $C^8H^7O^3Az^2K$ crist. en tables clinorh. Le sel de Ba, $(C^8H^7O^3Az^2)^2Ba + 11/2H^2O$ se sépare en aig. feutrées (Hantzsch a obtenu un sel renfermant $(C^8H^6O^3Az)^2Ba + 2H^2O$ qu'il a envisagé comme le β -oximidobutyrate). Le sel $C^8H^7Az^2O^3Ag$ est gélatineux. — Le sel d'ammonium $C^8H^7Az^2O^3.AzH^4$ est en aig. rougeâtres. Le sel de AzH^2CH^3 crist. en prismes aplatis, fus. à 177-178°; le sel de $AzH^2C^2H^5$ est en crist. clinorh. fus. à 135-136°. Le sel de $AzH(CH^3)^2$ crist. en aig. fus. à 109-111°; celui de $AzH(C^2H^5)^2$ fond à 112-114°. Le sel d'aniline $C^8H^8Az^2O^3.AzH^2C^2H^5$ est en tables clinorh. fus. à 150-151°, décomposables par l'eau; le sel de naphthylamine est en lamelles fus. à 116°. Le sel de phénylhydrazine est peu stable. — L'éther méthylque $C^8H^7O^3Az^2.CH^3$ crist. en prismes quadrangulaires transparents, fus. à 74-75°; l'éther éthylique fond à 90-91°.

DIMÉTHYLISOXAZOLONE $C^5H^7O^2Az$. — Obtenue avec l'éther méthylacétylacétique (voir le mém.), elle crist. en aiguilles incol. fus. à 123-124°; une tempér. plus élevée la décompose; elle est soluble dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, etc. Elle donne des sels neutres et des sels acides. Le sel de AzH^4 crist. en prismes arborescents. Le sel acide de Ba $(C^5H^6O^2Az)^2Ba + C^5H^7O^2Az + 5 1/2H^2O$ est en aig. fus. à 167-175°. Le sel $C^5H^6O^2Az.Ag$ est un ppté cristallin; le sel acide de Ag est une masse crist. insoluble après dessiccation et fus. à 197°.

MÉTHYLÉTHYLISOXAZOLONE $C^6H^8O^2Az$. — A été préparée avec l'éther éthylacétylacétique. Aig. ou prismes incol., sol. dans l'alcool, l'éther, etc., et dans l'eau chaude, avec réaction acide; il s'en sépare à l'état oléagineux. Le sel $(C^6H^8O^2Az)^2Ba + 5 1/2H^2O$ est en aig. solubles dans l'eau et dans l'alcool, avec réaction neutre. Le sel acide $C^6H^8O^2Az.Ag$. $C^6H^8O^2Az$ est un ppté caillébotté, devenant crist., fus. à 154°.

ED. WILLM.

Dérivés de l'amido-orcine et de la méthylamido-orcine; F. HENRICH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1104; 24.5.97). — En faisant réagir le chlorure de benzoyle sur le chlorhydrate d'amido-orcine à l'ébullition, l'auteur a obtenu le *p*-benzoyloxy- β -phényl- α -toluorazol

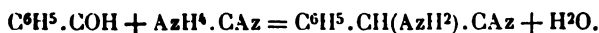


ombinaison anhydre, F. 133°. En faisant réagir la potasse alcoolique sur ce composé, on obtient le *p.-oxy-β-phényl-o.-toluoxazol*, longs feuillets, F. 239-239°.5, dont le *dérivé acétylé* crist. en aig. lanches F. 113-114°. L'anhydride acétique ne fournit pas de ombinaison anhydre avec le chlorhydrate d'amido-orcine, mais la *riacétylamido-orcine* qui crist. en feuillets incolores, F. 98-99°. — La *méthylamido-orcine* donne avec l'anhydride acétique un *dérivé diacétylé* $\text{CH}^3\text{O}.\text{C}_7\text{H}^5 < \begin{smallmatrix} \text{AzHCOCH}^3 \\ \text{O.COCH}^3 \end{smallmatrix}$, F. 108-109°. Une solution alcaline de méthylamidoorcine s'oxyde facilement à l'air ou par l'action de H_2O^2 pour donner un corps rouge qui est un *dérivé* de la phénoxazine, F. 235°; d'après les recherches de l'auteur, il est probable qu'une molécule de méthylamido-orcine s'oxyde d'abord pour donner la quinone-imide correspondante, puis que celle-ci réagit sous l'influence de l'oxygène de l'air, avec une seconde molécule de méthylamidoorcine, pour donner un *dérivé* de la phénoxazine, en même temps qu'il y a élimination d'eau et d'alcool méthylique. L'oxydation de l'amido-orcine n'a pas donné jusqu'ici à l'auteur des produits bien définis; il y a dégagement d'ammoniaque et formation de matières colorantes qui sont encore à l'étude.

F. REVERDIN.

L'amarone de Laurent; Lloyd SNAPE et A. BROOKE (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 528). — Par distill. sèche de l'azoture de benzoyle, Laurent avait obtenu un composé qu'il nommait amarone, en lui attribuant la formule $\text{C}^6\text{H}^{11}\text{Az}$. Les auteurs ont repris la préparation de ce corps et, par suite, de l'azoture de benzoyle, afin de comparer à l'amarone le produit de réaction de l'azot. de Mg avec la benzaldéhyde.

Prép. de l'azoture de benzoyle. — $\text{AzH}^4.\text{CAz}$ se combine à la benzaldéhyde en donnant le phénylamidoacétonitrile



Celui-ci, réagissant sur la benzaldéhyde, engendre l'azoture de benzoyle. Ce procédé donne des résultats supérieurs à ceux de la méthode indiquée au dict. de Beilstein. La mat. obt. est crist., f. à 202° avec déc., sol. dans l'alcool, CS^2 , ins. dans H^2O . Sa formule brute est $\text{C}^{15}\text{H}^{12}\text{Az}^2$.

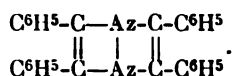
Dist. sèche de l'azoture de benzoyle. — En chauffant sous pression réduite le corps précédent, il se dégage CAzH , en même temps que passent un liq. inc., puis une huile colorée. Le trait. du

que Japp et Burton reconnurent pour la tétraphénylazine

Ce corps est identique à tous égards à l'amarone ; méfus., même soluble.

Il paraît également probable que le corps obtenu par Blumer, en chauffant la benzoïnehydrazine, n'est autre que l'amarone. Il fond à 246°, se dissout difficilement dans l'alcool, color. rouge avec SO^4H^2 , comme l'amarone et la tétraphénylazine dont la formule représentative est

G. F. J.



En un mot, la substance désignée jusqu'ici sous le nom d'amarone, est la tétraphénylazine.

H. J.

Action de l'acide azoteux sur l'oxime camphorique. Le produit principal de l'oxydation de l'isocamphre est un oxime que l'auteur exprime par la formule $\text{COOH}.\text{CH}(\text{C}^3\text{H}^7)\text{CH}^2$, sans établir si la chaîne latérale est un dérivé propylique ou isopropylique. Par oxydation avec CrO^3 , on obtient un anhydride de l'acide succinique. Les auteurs ont comparé leur produit à l'acide α -isopropylglutarique de Perkin jun. et l'ont trouvé F. 53° ; anhydride, F. 160°.

Sur le groupe du $\beta\beta$ -dicamphre ; G. ODDO (Gazz.

Le bromocamphre donne avec Na du dicamphre, puis du camphre disodé et tétrasodé. Ce dernier est instable et donne avec élimination de Na^2 le dicamphène-hexadiène-diol disodé. — L'hydrogène éliminé dans cette réaction n'est pas dégagé à l'état libre, mais il réduit le dicamphre en camphre et bornéol.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — On chauffe pendant 5 h. au réfrigérant ascendant, un mélange de 1,100 gr. de toluène, 30 gr. de Na en morceaux et 150 gr. de bromocamphre, puis on décante le toluène et distille séparément avec les vap. d' H^{130} le résidu et le toluène. Ce dernier donne du camphre et du bornéol. Le résidu donne un produit solide que l'on fait crist. dans du benzène, c'est la dicamphanhexandione; dans les eaux-mères, on retrouve le dicamphre. — Le $\beta\beta$ -dicamphre peut encore être préparé par d'autres procédés : 1° par réduction de la dicamphanhexane-dione avec $\text{Zn} + \text{CH}^3\text{COOH}$; 2° par réduction du dicamphène-hexadiène-peroxyde en même temps que l'isodicamphre; 3° par réduction du produit de la réaction de Na sur le bromocamphre. — Le dicamphre possède la formule $(\text{C}^{15}\text{H}^{15}\text{O})_2$ (autrefois dicamphoryle ou camphiocamphoryle). Prismes blancs F. 165-166°. Eb. < 350° avec décomposition, inodore, peu volatil avec les vap. d'eau. L'un des deux O réagit avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine. — *Phénylhydrazone*, F. 142-145°. Avec le chlorhydrate d'hydrazine, les deux O réagissent; il se forme la dicamphandihydropyridazine, F. 155°. L'isodicamphre ne réagit qu'avec un O pour donner le produit suivant :



F. 165-166°. — *Dicamphanhexan-1:4-dione*. Crist. prismat. F. 192-193°. Eb. 332-335° en se transformant en dicamphènehexane-diène-peroxyde. — L'hydrazone de l'hexandione se présente sous deux formes : crist. rouges F. 118° qui se transforment par ébullition avec de l'alcool en prismes jaunes F. 177-178°. Avec le chlorhydrate d'hydrazine, on obtient avec rendement théorique la dicamphanhexanazine F. 201-202°.

Le dicamphène-hexadiène-peroxyde (autrefois dicamphoquinone) est transformé par réduction en isodicamphre. — *Ac. camphanone-camphorique* F. 224-225°, ne donne ni oxime, ni hydrazone, ni dérivé acétylé. — *Éther méthylque* F. 94-95°. — *Éther éthylique* F. 79°. — L'ac. β -transdicamphandioïque F. 265-266° donne par ébullition avec de l'anhydride acétique un anhydride F. 162° qui ne se retransforme plus dans le produit de départ, mais dans l'acide β -cisdicamphandioïque F. 178-180°.

G. F. JACBERT.

L'auteur déduit de différentes considérations que doit contenir le groupe $-\text{CH}^2-\text{CO}-\text{CH}<$, ce qui est en accord avec les formules de Kékulé et de Bredt. G. F.

Action du sodium sur le camphre ; G. ODDO (*ital.*, t. 27, I, p. 203 ; 31.3.97). — L'auteur, après l'action du Na sur le bromocamphre en sol. dans le tol avec le camphre ordinaire. — En présence d'air, il dicamphanhexandione, le dicamphre, l'acide campharique, l'acide β -dicamphandioïque, l'anhydride α -dicamphandioïque. Il prouve ainsi que le camphre donne une combinaison avec le sodium. Le sodium donne en sol étherée l' $\alpha\alpha$ -dicamphandiol (camphre) C^8H^{14} $\begin{matrix} \text{CH}^2 & \cdot & \text{CH}^2 \\ | & & | \\ \text{COH} & - & \text{COH} \end{matrix}$ C^8H^{14} ; F. 156°. Cette combinaison n'est pas attaquée par Na en sol. dans le toluène, ce qui est caractéristique pour les comb. de la série $\alpha\alpha$ qui ne sont pas alors que celles de la série $\beta\beta$ le sont. G. F.

Recherches sur les lichens (fin) ; W. ZOPF (*Liech.*, t. 295, p. 257-300 ; 18.3.97). — Dans cette dernière partie de sa mémoire, l'auteur continue l'étude de 19 variétés de lichens. Les résultats obtenus, nous signalerons les suivants. — L'*atranorine*, le *lecanora atra* et le *lecan. grumosa* lui ont donné pour principe, le *lécanoral* $\text{C}^{27}\text{H}^{30}\text{O}^9 + \text{H}^2\text{O}$, insol. dans l'alc., plus dans l'ac. acét. et le chlorof., crist.

l donne un dérivé acétylé fus. à 166-169°. — Le *lecan. badia* renferme l'ac. *stéréocaulique* ($C^8H^{10}O^3$)⁸, déjà retiré par l'auteur du *stereocaulum alpinum*, et qui se rencontre aussi dans le *parmelia saxatilis* et dans le *parm. aleurites*. — L'*acodium tigillare*, extrait par le benzène, a fourni de l'ac. *rhizocarpique*. — L'auteur a retiré du *parmelia tiliacea*, outre l'ac. atranorique, un nouvel acide, l'ac. *parméliatique*, petites aig. fus. à 165°, presque insol. dans le benzène, sol. dans l'éther, CCl^3H , dont le dédoublement par KOH fournit de l'orcine; il ressemble à l'ac. éverninique, mais ne lui est pas identique. — Le *parmelia perlata* renf. les ac. atranorique et hématomique, mais non les ac. vulpique et parmélique (O. Hesse). — L'*urceolaria cretacea* a fourni de la zéorine et les ac. atranorique et parméliatique. — L'*evernia turfuracea* fournit une quantité exceptionnelle d'ac. atranorique, mais pas d'ac. usnique. — Le *parmelia physodes* a fourni de l'ac. atranorique et deux combin., l'une se charbonnant à 260° sans fondre et l'autre fus. à 188-190°; l'auteur n'en a retiré ni la physodine de Gerding, fus. à 115°, ni la cératophylline de Hesse, fus. à 147°. — Le *lepraria latebrarum* renferme de l'ac. roccellique et un nouv. principe, la *léprarine*, crist. dans l'alc. en lamelles fus. à 155°, insol. dans l'eau, sol. dans l'ac. acét., peu dans l'alc., l'éth., etc., color. en pourpre par Fe^2Cl^6 , non par $CaCl^2O$. KOH la colore en jaune sans la dissoudre.

Le mémoire se termine par un aperçu général sur les résultats obtenus et par quelques rectifications aux indications antérieures.

ED. WILLM.

Analyse de l'essence de citron; A. SOLDAINI et F. BERTÉ (*C. R. Académie Messine*, 1896, t. 5, p. 10). — Les auteurs ont employé le procédé de Schimmel et C^o (voir leurs *Berichte*). Ils ont trouvé, à l'encontre de Schimmel et C^o, que les 20 0/0 qui passent en premier à la distillation présentent un pouvoir rotatoire plus élevé et non plus petit que le produit brut, tandis que le reste (80 0/0) montre un pouvoir rotatoire plus petit. Si l'essence est falsifiée avec 1/2 0/0 de térébenthine, les 20 0/0 qui passent en premier lieu ont un pouvoir rotatoire plus petit que le produit brut. — Les auteurs donnent encore une méthode d'estimation du citral en dissolvant ce dernier dans du bisulfite. — Une essence de citron doit contenir au moins 5 0/0 de citral. G. F. JAUBERT.

Analyse de l'essence de citron; SODAINI et BERTÉ (*Boll. Chim. Farm.*, t. 36, p. 161; 15.3.97). — Ce travail a déjà paru dans l'*Orosi* (février 97). G. F. JAUBERT.

... dans le vide : on a isolé ainsi une résine sentant le g
phénol $C^{16}H^{20}O^3$. Crist. blancs F. 66-67°. Eb. 209°, sol.
avec coul. jaune. — L'ac. palmitique et les phénols
total 2 0/0. — La part. insol. dans KOH à froid l
chaud. — Il reste alors un résidu formé de terpènes. El
ne donnant pas de comb. solide avec HCl. — KOH diss
deux ac. dont l'un, l'ac. sédanolique, qui se forme par sa
de la cétone, la sédanolide, contenue dans l'essence de

L'ac. sédanolique s'obtient par ac. de la liqueur alci
saponification à chaud et extraction par l'éther. Eb. 1
L'ac. sédanolique $C^{13}H^{20}O^3$, crist. blancs F. 88-89°, insol.
sol. dans l'alcool, l'éther, etc., est très instable et se
facilement dans un anhydride ou olide : sédanolide, h
Eb. 185°, possède l'odeur du céleri. C'est le principe
l'essence de céleri. — L'acide sédanonique $C^{13}H^{18}O^3$
aussi à côté de l'ac. sédanolique. Crist. blancs F. 113°.
ac. cétonique non saturé. — Hydrazone, aig. F. 130-135°
crist. blancs F. 128°, presque insol. dans H^2O . G. F.

Les méthodes pour l'essai de l'huile de rose; M. JE
(*Zeit. anal. Ch.*, 1897, p. 96-102). — Résumé plutôt
critique des diverses méthodes proposées. WYRC

Sur la curcumine; CIAMICIAN et SILBER (*D. ch.*
p. 192; 8,2.97). — Les auteurs attribuent, à l'encontre
et Mentha la form. $C^{24}H^{20}O^6$ à la curcumine pure (cri

Le coefficient de l'iode pour le beurre de cacao ; H. HOLDE (*Zeit. anal. Ch.*, 1897, p. 163).

Recherche de la dextrine impure dans le vin ; L. GRUNHUT (*Zeit. anal. Ch.*, 1897, p. 168-176). — Examen critique des épreuves polarimétriques dans le cas de l'existence simultanée de la dextrine et de plusieurs sucres.

WYROUBOFF.

Sur l'emploi de l'électrolyse des sels de Cu dans la détermination du sucre ; G. TARULLI (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 485 ; 18.12.96). — 1° L'auteur ajoute au sucre à déterminer un excès de solution de Fehling, puis après séparation du précipité de CuO, détermine dans la sol. filtrée le cuivre par voie électrolytique ;

2° L'auteur dissout dans HAzO³ le précipité de CuO et on titre Cu par voie électrolytique ;

3° Il contrôle par ces deux procédés l'exactitude de ses déterminations.

G. F. JAUBERT.

Réduction de quelques sucres par voie électrolytique (Suite du travail précédent) ; **G. TARULLI** et **M. CUBEDDU** (*Gazz. chim. ital.*, t. 26, II, p. 495 ; 18.11.96). — Pouvoir réducteur de la *dextrose* 10,748 (sol. norm.) ; de la *lactose* 7,4 ; de la *galactose* 10.003, et de la *maltose* 8,682.

G. F. JAUBERT.

Contribution à l'étude des vins du Midi et des vins doux (*Zeit. anal. Ch.*, 1897, p. 102-148). — Près de 150 espèces de vins de provenances les plus diverses (Espagne, Madère, France, Grèce, Hongrie, Cap) ont été analysées. Les analyses sont résumées en tableaux qui occupent plusieurs pages du mémoire. WYROUBOFF.

Détermination de la glycérine dans le vin ; P. A. LAMANNA (*Boll. Chim. Farm.*, t. 36, p. 132 ; 1.3.97). — L'auteur modifie la méthode de Raynaud pour la détermination de la glycérine dans les vins plâtrés et se sert de tartrate de strontiane. — Il se forme, d'après Paraf-Javal, du sulfate de strontiane et du bitartrate de potasse, puis ensuite on sature par la chaux, évapore dans le vide et extrait par l'éther.

G. F. JAUBERT.

Un nouvel uréomètre pour de petites quantités d'urine ; A. JOLLES (*Zeit. anal. Ch.*, 1897, p. 221-223).

Sur la détermination de l'enduit de caramel dans le café brûlé avec du sucre et sur l'examen du café brûlé en général; **W. FRESENIUS** et **L. GRUNHUT** (*Zeit. anal. Ch.*, 1897, p. 225-235). — Examen critique des diverses méthodes proposées, et nombreuses analyses à l'appui.

WYROCHOFF.

Sur la rancidité de l'huile d'olives; **Q. SESTINI** (*L'Orosi*, t. 42, p. 361; 11, 96). — L'auteur étend à l'huile d'olives les méthodes employées pour les huiles en général.

G. F. JAUBERT.

Détermination de la nature des taches de sang sur divers tissus; **G. MAZZARON** (*Boll. Chim. Farm.*, t. 36, p. 97; 15.2.97). — L'auteur traite les tissus par quelques gouttes de AzH^3 ou de CH^3COOH , puis verse sur la lame d'un porte-objet et évapore au B.-M. On ajoute alors au résidu sec une goutte de CH^3COOH contenant du sel en dissolution. Il se forme des cristaux d'hémine que l'on caractérise au microscope.

G. F. JAUBERT.

Sur la réduction des graisses nitrées; **A. LIDOF** (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 214; 1897, fasc. 3). — Les huiles grasses et les graisses absorbent facilement les oxydes de l'azote en donnant des produits bien différents des matières premières. L'auteur a effectué la réduction de ces substances en sol. éthérée au moyen de l'amalgame d'aluminium. On obtient des corps solides, liquides ou semi-liquides. L'auteur a aussi fait quelques essais de condensation de ces produits de réduction; c'est P^2O^3 qui convient le mieux pour cela.

A. CORVISY.

Sur la quantité d'azote contenue dans le suint; **A. LIDOF** (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 214; 1897, fasc. 3). — L'auteur a analysé divers échantillons de suint et a trouvé des quantités d'azote variant de 1,5 à 3 0/0. Pour arriver à séparer le composé contenant Az, on a lavé avec une sol. alc. de KOH le suint préalablement traité par SO^4H^2 ; la sol. bouillante ayant été versée dans de l'alcool fort, il s'est déposé un abondant précipité formé principalement de cholestérine; de la liqueur filtrée on a extrait une matière jaune, visqueuse, dans laquelle l'analyse indique la présence 11,8 0/0 d'azote.

A. CORVISY.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur les amides ; A. HANTZSCH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 296, p. 84. 94 ; 3.5.97). — L'auteur rappelle qu'il a envisagé la nitramide de Thiele, non comme l'amide nitrique AzO^2AzH^2 , mais comme

un stéréoisomère (*cis*) $\begin{array}{c} \text{HO-Az} \\ \parallel \\ \text{HO-Az} \end{array}$ de l'acide hypoazoteux (*trans*-)

$\begin{array}{c} \text{HO-Az} \\ \parallel \\ \text{AzOH} \end{array}$. Il compare dans la présente note cette nitramide (iso-

amide) aux amides en général. Son caractère nettement acide, quoique faible, la distingue des autres amides. Pour aucune de celles-ci on n'a pu établir l'existence de deux isomères R.CO.AzH^2 et R-COH=AzH mais cela peut tenir à la rapidité de transposition moléculaire ; en effet, le nitrométhane CH^3AzO^2 donne un sel de Na, $\text{CH}^3(\text{AzO})\text{ONa}$ (*Bull.*, t. 16, p. 1261) ; il pourrait en être de même pour les amides dont on connaît certains sels, not. la *mercuracétamide* ; mais l'alcalinité de ce sel et sa faible conductibilité électrique ainsi que son hydrolise presque nulle établissent qu'il constitue un dérivé du groupe amidé $(\text{CH}^3.\text{COAzH})^2\text{Hg}$ et non le sel $(\text{CH}^3.\text{C.AzH.O})^2\text{Hg}$.

ED. WILLM.

Conductibilité de la nitramide ; E. BAUR (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 296, p. 95-100 ; 3.5.97). — Selon Hantzsch et Kaufmann (*Bull.*, t. 18, p. 428) la conductibilité électrique de la nitramide est $\mu_{22} = 1,95$ et $\mu_{63} = 1,69$, c.-à-d. décroissante, ce qui est contraire aux analogies. L'auteur a trouvé pour les valeurs μ_{119} à μ_{63} (à 0°) les nombres allant de 0,5265 à 1,126, c.-à-d. des conductibilités croissantes et plus faibles que celles observées par Hantzsch et Kaufmann. Comparée à la conductibilité de l'ac. acétique, celle de la nitramide n'en est que le 1/5 ou 1/6 et non le 1/500. L'auteur critique les conclusions tirées par Hantzsch de ses déterminations au sujet de la constitution respective de la nitramide et de l'acide hypoazoteux.

ED. WILLM.

Constitution de la nitramide ; J. THIELE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 296, p. 100 à 110 ; 3.5.97). — Même sujet ; **A. HANTZSCH** (*Id.*, p. 111-119). — Articles de polémique pour lesquels nous devons renvoyer le lecteur aux mémoires originaux.

ED. W.

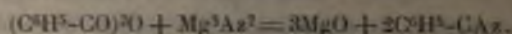
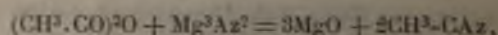
Sur l'oxydation de l'azote par l'étincelle et l'arc électriques;
F. v. LEPEL (*D. ch., G.*, t. 30, p. 1027; 10 mai 1897). — L'auteur résume quelques expériences faites pour rechercher les meilleures conditions de la formation de AzO^3H par l'étincelle dans l'air humide. Il montre, que pour avoir un bon rendement, il vaut mieux augmenter l'intensité du courant primaire de la bobine, que la longueur de l'étincelle. La présence de l'ozone dans l'air diminue le rendement.

A. GUNTZ.

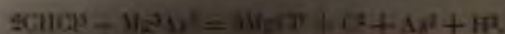
Étude sur la chimie de l'azote. Modifications énantiomorphes de l'iodure d'éthylpropylpipéridinium; **Clare de BRERETON EVANS** (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 522; 5.97). — En traitant l'éthylpipéridine par l'iodure de propyle, ou la propylpipéridine par l'iodure d'éthyle, on obtient, dans les deux cas, des iodures d'éthylpropylpipéridinium qui, cristallisés dans l'alcool absolu, fondent à 270° et diffèrent seulement par leur énantiomorphisme; ce sont ces composés que l'auteur a étudiés au point de vue cristallographique.

A. HÉBERT.

Emploi de l'azoture de magnésium comme agent de substitution; **Lloyd SNAPE** (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 526; 5.97). — L'auteur cherche à utiliser l'azoture de magnésium pour substituer l'azote à l'oxygène, au chlore et autres éléments négatifs qui peuvent se combiner avec le magnésium. Emmerling avait déjà préparé de cette façon l'acétonitrile et le benzonitrile



En appliquant ces réactions au chloroforme, au lieu d'obtenir le nitrile correspondant $2\text{CHCl}^3 + \text{Mg}^3\text{Az}^2 = 3\text{MgCl}^2 + 2\text{HCAz}$ il se fait la décomposition suivante :



En réagissant sur le formol, on obtient le formonitrile, le magnésium formate et l'azote. On a obtenu également le formonitrile, le magnésium formate et l'azote. On a obtenu également le formonitrile, le magnésium formate et l'azote.

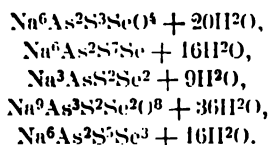
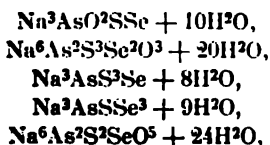
Sur la préparation du chloroplatinite de potassium; Max GROGER (*Zeit. anorg. Ch.*, p. 152; 1^{er} mars 1897). — Après avoir essayé les diverses méthodes indiquées, l'auteur a trouvé que la méthode de Thomsen, modifiée comme il suit, donne les meilleurs rendements, 70 à 76 0/0 du rendement théorique : $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissous, est réduit d'abord par la poudre de Zn, on y ajoute ensuite $\text{PtCl}_2 \cdot \text{K}_2$, puis ZnO ; on agite la solution fortement, on filtre et lave le précipité à l'eau acidulée. La solution évaporée jusqu'à cristallisation, laisse déposer par refroidissement le chloroplatinite qu'on lave à l'alcool.

A. GUNTZ.

Sur le sulfoarséniure de sodium; Carl MESSINGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 805; 26 avril 1897). — En faisant bouillir Se avec une solution de NaSH , puis précipitant par l'alcool, on obtient des cristaux très hygroscopiques de formule $\text{Na}^3\text{SSe}^3 + 5\text{H}_2\text{O}$.

A. GUNTZ.

Sur les sélénio-arséniates; Carl MESSINGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 797; 26 avril 1897). — L'auteur a étudié les composés $\text{As}^2\text{Se}^3\text{S}^2$ et $\text{As}^2\text{Se}^3\text{S}^3$, leur action sur NaOH et NaSH , ainsi que la préparation de divers sélénio-arséniates. Il a obtenu les composés suivants :



A. GUNTZ.

Sur les hydrates de sulfate de cadmium; F. MYLIUS et R. FUNCK (*D. ch. G.*, t. 30, p. 824; 26 avril 1897). — Les auteurs ont étudié la solubilité de CdSO_4 et attribuent les deux points anguleux obtenus dans la courbe de solubilité, à la transformation de l'hydrate $3\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ qui existerait en solution à la température ordinaire en $\text{CdSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ à 0° et en-dessous et en $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, au-dessus de 74°.

A. GUNTZ.

Sur le nitrate de thorium cristallisé; Otto FUHSE (*Zeit. anorg. Ch.*, p. 115; 1^{er} février 1897). — On peut obtenir ce nitrate $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en évaporant et faisant queuse du nitrate. Ce sont des pyramides au système quadratique.

A. GUNTZ.

de cette méthode en utilisant cette observation. Il fait
sur l'aluminium à la température ordinaire et il amorce
par l'addition d'une petite quantité d'aluminium chauffé
la transformation en chlorure s'opère ensuite d'elle-même
généralement. Au lieu de déterminer la réaction par addition
d'aluminium chauffé, on peut le faire au moyen de l'électricité
autre source d'énergie agissant avec rapidité et intensité
décrit dans son mémoire un appareil qui lui a servi
préparation et qui, du reste, est susceptible d'être modifié
selon les besoins.

F. R

CHIMIE ORGANIQUE.

Structure et synthèse de l'isoprène ; W. IPA1
Soc. phys. chim. R., t. 29, p. 170 ; 1897, fasc. 3). —
Le bromure de β -diméthyltriméthylène $(CH_3)_2CBr-CH_2-CH_2I$
soumis par l'action de HBr en sol. acétique sur le dimère
sur l'isoprène, est versé goutte à goutte dans une solution
de 55 ou 60 gr. de KOH pour 70 gr. d'alcool à 90 0/0, dans
un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux ; lorsque
la réaction est terminée, on peut séparer deux liquides bouillant
à 120-122°.

Le premier est un carbure C^8H^8 qui ne précipite

traité le carbure par HClO ; on a obtenu une dichlorhydrine cristallisée $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{Cl}^2\text{O}^2$, identique à celle que Favorsky et Mokievsky avaient préparée à l'aide de l'isoprène. Le carbure en question paraît donc bien être le méthyldivinyle $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix} - \text{CH} = \text{CH}^2$, car on sait

que les carbures alléniques ou acétyléniques disubstitués se comportent autrement avec HOCl . — Ces résultats établissent la structure de l'isoprène : 1° par l'action de HBr sur l'isoprène, on obtient le même bromhydrate de β -méthyltriméthylène qu'avec le méthyldivinyle ; 2° par l'action de HOCl sur l'isoprène, on a la même dichlorhydrine qu'avec le méthyldivinyle ; 3° comme ce dernier est obtenu par l'action de KOH alc. sur le bromhydrate de β -méthyltriméthylène, ce qui exclut la possibilité d'une chaîne fermée, il en résulte que l'isoprène est un carbure à chaîne ouverte. L'isoprène est formé en majeure partie de méthyldivinyle, auquel s'ajoute une proportion variable de triméthyléthylène. — La portion qui passe à $120-122^\circ$, n'est pas encore complètement étudiée ; c'est un éther non saturé de composition $\text{C}^3\text{H}^6\text{O} - \text{C}^3\text{H}^5$; par l'action du chlorure de nitrosyle, il donne un corps cristallisé, fus. à $81-82^\circ$; ces cristaux sont sol. dans l'alcool, d'où ils sont précipités par l'eau.

A. CORVISY.

Action de l'acétylène sur les sels de cuivre ; H. G. SOEDER-BAUM (*D. ch. G.*, t. 30, p. 760 ; 12.4.97). — L'auteur reprend l'étude de l'action de C^2H^2 sur les sels de Cu en sol. amm. ; il montre que la précipitation est quantitat. Le ppté est noir et détone à l'état sec. Se forme également en sol. neutre ou faiblement ac. Sa comp. est plus complexe que celle des combin. déjà connues et varie avec la nature du sel et les conditions de sa formation. — Les CuSO^4 et $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu}$ donnent les mêmes résultats, c'est-à-dire un comp. $n\text{C}^{17}\text{Cu}^8\text{H}^4\text{O}^3$ qui perd H^2O à la longue, mais fixe O de l'air de manière à compenser cette perte. L'auteur propose pour ce composé le nom d'acétylénure pour le distinguer des acétylures de M. Berthelot. C'est une poudre noire, insol. d. H^2O et les liq. org. Chauffé à l'état sec, il détone au-dessus de 80° ; AzO^3H ét. ou SO^4H^2 conc. prod. le même effet. Insol. d. AzH^3 à l'abri de l'air, il s'y dissout part. avec color. bleue en prés. de l'air. Il s'oxyde par KMnO^4 , surtout en prés. des alc., mais sans donner $\text{CO}^2\text{H} - \text{CO}^2\text{H}$. Les ac. ét. le détruisent rapidement en dissolv. Cu , mais en ne dégageant que peu de C^2H^2 , le reste de C se comb. avec H et O , en donnant un comp. noir de form. constante $n\text{C}^{12}\text{H}^4\text{O}^3$. CuCl^2 donne un acétylénure exempt de Cl , se distinguant du précédent

BAUM (*D. ch. G.*, t. 30, p. 814 ; 26.4.97). — La comb. acétylénures de cuivre dépend de la temp. et de la c. des solutions salines où ils prennent naissance. $12C^2Cu + H^2O$, formé à 5°, augmente de poids à l'air d'O, détone avec violence, mais à des temp. varia rapidité de son échauffement; est décomp. par KCAz, H étendus, en donnant un comp. humique $nC^2H^4O^3$. combin. a la même teneur en C, mais renferme plus d cuivre en moins. A chaud, la comb. se forme en fixa en plus, de sorte que le rapport entre C et Cu est t grand que 2 : 1. Au contraire, plus la temp. est basse, tend vers la compos. idéale nC^2Cu . Quant à savoir si o par voie humide, une comb. exempte des éléments point reste indéterminé.

A. 1

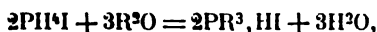
Emploi de l'acétylène en analyse quantitative ; B
BAUM (*D. ch. G.*, t. 30, p. 902 ; 26.4.97). — L'auteur a que C^2H^2 précipite complètement un sel de Cu en solt niac., a pensé qu'il peut servir, tout aussi bien que H^2 ration et au dosage de ce métal. Le ppté est isolé, dé AzO^3H chaud et étendu. Le résidu de la décompositi formé, par grillage modéré, en CuO que l'on pèse. La n'est guère gênée par les sels alcalins, sauf par un gr sel ammon. qui la retarde ou l'empêche.

Ce procédé offre sur l'emploi de H^2S l'avantage de d ment un ppté rapide et de substituer à l'odeur de éthérée de C^2H^2 , odeur très agréable, comme l'a mon

le métal s'y trouvant dans le rapport de 3 à 2. La séparation se fait quantitativement, tout le zinc passe dans la liqueur filtrée. L'auteur étudiera d'autres métaux.

A. DESGREZ.

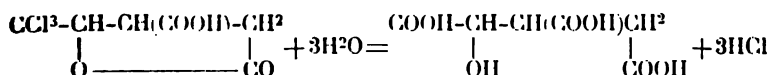
Sur l'action de quelques éthers sur l'iodure de phosphonium ; Peter FIREMAN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1088 ; 24.5.97). — Les alcools réagissent sur l'iodure de phosphonium en donnant uniquement les iodhydrates des phosphines tertiaires et les iodures de phosphonium quaternaires. Cela provient de ce que les sels des phosphines primaires et secondaires ne sont pas stables en présence de H²O. Les éthers oxydes se comportent de la même façon :



Ainsi, en chauffant en vase clos, 6 h. à 160°, 8 gr. de PH^I et 5 gr. d'éther, on obtient un mélange d'iodure de tétréthylphosphonium P(C²H⁵)⁴.I, et d'iodhydrate de triéthylphosphine P(C²H⁵)³.HI. — De même, en chauffant 2 h. à 140°, 16 gr. de PH^I avec 10^{cc} d'oxyde de méthyle introduit à l'état liquide, il se forme un mélange d'iodure de tétraméthylphosphonium et d'iodhydrate de triméthylphosphine. Plus on emploie d'éther oxyde, plus on obtient de base quaternaire. La réaction se fait plus facilement avec les éthers oxydes qu'avec les alc. correspondants. L'auteur attribue cette différence au fait qu'avec l'éther, il se forme 1/2 mol. de H²O de moins qu'avec l'alcool.

P. FREUNDLER.

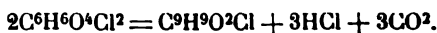
Acide monochlorodiparaconique ; H. C. MYERS (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 614 ; 6.97). — Les recherches de Fittig et de ses élèves ont montré que, généralement, les groupes CCl³ traités par les alcalis se changent en carboxyles. Ainsi, Ott et Miller ont transformé l'acide trichlorométhylparaconique en acide isocitrique par traitement à la baryte :



L'auteur a cherché à préparer l'acide méthylparaconique en partant de cet acide trichloré, facile à obtenir par condensation du chloral avec le succinate de sodium. L'acide trichloré, en solution acétique, traité par la poudre de zinc, donne, après élimination de l'acide acétique par évaporation et du zinc par traitement à H²S,

des cristaux fondant à 142°, solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau et constitués par de l'acide dichlorométhylparaconique.

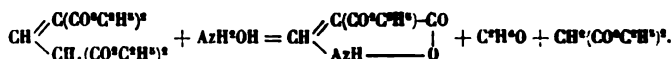
Ce corps, chauffé à 80° pendant 3 à 4 heures avec de l'hydrate de baryum, laisse déposer à froid un sel de baryum qui, décomposé par HCl, donne un précipité qu'on fait cristalliser dans l'alcool. La substance obtenue fond à 220°, avec dégagement de CO²; elle est insol. dans l'eau, sol. dans l'éther, l'alcool, le chloroforme et dans le carbonate de sodium; c'est l'acide monochlorodiparaconique



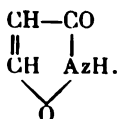
Cette matière, traitée par l'amalgame de sodium, donne un acide fondant à 36-37°, se décomposant à 100°, devenant liquide et s'oxydant à l'air et qui, analysé rapidement, correspond à la formule C⁹H¹²O³.

A. HÉBERT.

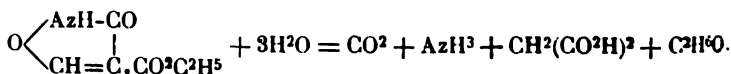
Sur l'action de l'hydroxylamine sur l'éther dicarboxyglutaconique; S. RUHEMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1083; 24.5.97). — L'hydroxylamine s'unit à l'éther dicarboxyglutaconique en donnant naissance à un composé cyclique, l'éther pyroxolone carbonique:



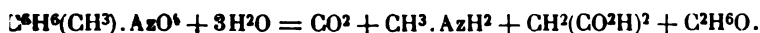
L'auteur a donné le nom de pyroxolone (syn. isoxazolone au noyau



L'éther pyroxolone-carbonique se prépare en chauffant 1. h. au B. M. un mélange de chlorh. d'hydroxylamine et d'éther dicarboxyglutaconique sodé. Prismes incolores f. à 168° avec décomp. sol. dans H²O, l'alcool et l'éther. Coloration rouge avec FeCl³; propr. acides au tournesol, il décompose Na²CO³ et ppte les sels des métaux lourds. Le sel de Cu est un ppté bleu insol. dans H²O; ceux d'Ag et de Pb crist. dans H²O bouil. en paillettes qui détonent à chaud. Le dérivé ammoniacal C⁶H⁶(AzH⁴)AzO⁴, crist. en aiguilles sol. dans AzH³. — Chauffé avec KOH, l'éther est décomposé suivant l'équation :



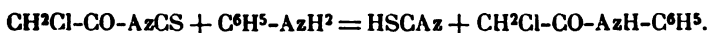
En chauffant le dér. *argentique* de l'éther avec CH_3I à 100° , on obtient le *méthylpyroxolone-carbonate d'éthyle* $\text{C}^6\text{H}^6(\text{CH}_3)\text{AzO}^4$, sous forme de prismes f. à 97° , sol. dans l'alc. qui ne colorent pas FeCl_3 ; KOH décompose ce dérivé en méthylamine, ac. malonique et CO_2 . Le groupe CH_3 est donc rattaché à l'Az. Cette décomp. sera représentée par l'équation :



P. FREUNDLER.

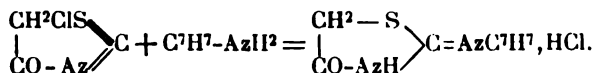
Dérivés de substitutions acides halogénées des thiocarbimides et leurs dérivés. Contribution à la chimie de la thiohydantoïne; Aug. Edw. DIXON (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 617; 6.97). — *Chloroacétylthiocarbimide* $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CO}-\text{AzCS}$. — On le prépare par l'action du chlorure d'acétyle sur du thiocyanate de plomb mélangé de sable et maintenu dans le toluène; on chauffe au bain d'huile, on laisse bouillir 5 minutes et, après refroidissement, on filtre et on lave au benzène.

L'aniline donne avec ce corps de la chloracétanilide.



En opérant à froid, au sein du benzène, on obtenait, en faible quantité, un produit semi-solide qui, purifié, formait une masse cristalline, brune, fondant à $175-176^\circ,5$ et constitué probablement par de la phénylthiohydantoïne.

L'orthotoluidine, dans les mêmes conditions, donne une autre thiohydantoïne, d'après la réaction :

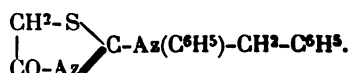


L'auteur a constaté que ce corps était identique à celui obtenu par l'action de l'orthotolythiourée sur le monochloracétate d'éthyle. Ce sont des prismes blancs, sol. dans l'alcool chaud, fondant à $212-213^\circ$ en se décomposant.

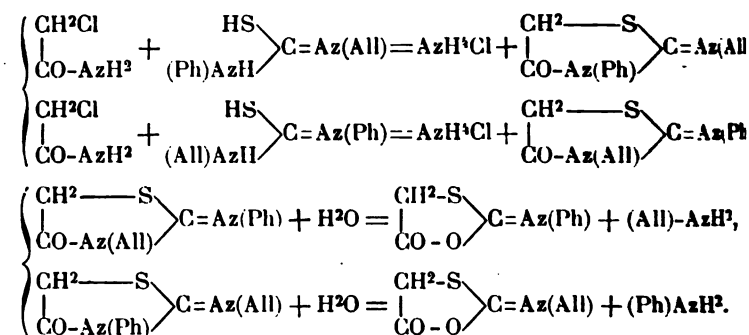
Avec la paratoluidine et la chloracétylthiocarbimide, on obtient de la chloracétoparatoluidide $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CO}-\text{AzH}-\text{C}^7\text{H}^7$, en prismes blancs, brillants, fondant à $161-162^\circ$.

La méthylaniline donne le méthylphénylthiohydantoïne, en cristaux jaunes, fondant à $185-186^\circ,5$ en se décomposant.

Le benzylaniline fournit des prismes colorés, fondant à 118-119 et constitués par le corps



L'allylphénylthiocarbamide et la chloracétamide réagissant l'un sur l'autre, donnent les réactions :



α-Bromopropionylthiocarbimide $\text{CH}_3\text{-CHBr-CO-AzCS}$. — Préparation analogue à celle de la carbimide précédente, en employant le bromure d'*α*-bromopropionyle et un mélange de thiocyanate plomb et de sable.

L'action des amines aromatiques donne naissance aux corps suivants :

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-S} \\ | \\ \text{COAzH} \end{array} \rangle \text{C-AzC}^7\text{H}_7$ pour l'orthotoluidine, prismes blancs fondant à 72-73°, sol. dans l'alcool ;

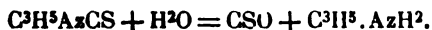
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-S} \\ | \\ \text{CO-Az} \end{array} \rangle \text{C-Az(CH}_3\text{)C}^6\text{H}_5$ pour la méthylaniline, cristaux plats, brillants, fondant à 129-130°, sol. dans l'alcool ;

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-S} \\ | \\ \text{CO-Az} \end{array} \rangle \text{C-Az(C}^6\text{H}_5\text{)C}^7\text{H}_7$ pour la benzylaniline, les analyses de cette dernière substance étant cependant défectueuses.

α-Bromobutyrylthiocarbimide $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHBr-CO-AzCS}$. Même préparation que pour ses homologues. L'aniline et l'orthotoluidine donnent des corps analogues à ceux isolés dans les cas précédents.

Enfin l'auteur termine son long mémoire par un essai de nomenclature des thiohydantoïnes et des acides thiohydantoïques pour lequel nous renvoyons le lecteur au travail original. A. HÉBERT.

Sur la préparation de l'allylamine; S. GABRIEL et G. ESCHENBACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1124; 24.5.97). — D'après A. W. von Hofmann, on prépare l'allylamine en traitant l'isosulfocyanate d'allyle par $\text{H}^{\circ}\text{SO}^4$:



Les rendements sont mauvais, car $\text{H}^{\circ}\text{SO}^4$ réagit ensuite sur $\text{C}^3\text{H}^5\text{AzH}^2$ en fixant H^2O et en donnant naissance à l'oxyamine qui bout plus haut. — On obtient de meilleurs résultats en opérant de la façon suivante : 50 gr. d'isosulfocyanate d'allyle sont chauffés au réfrigérant ascendant avec 200^{cc} d'HCl à 20 0/0 jusqu'à dissolution complète (5 h.). On évapore ensuite et on décompose le chlorhydrate d'allylamine par KOH. Rendement 76 0/0 de la théorie. — En employant HBr de $D=1,49$, la réaction est terminée en 2 h., mais il se forme de la β -bromopropylamine. — Celle-ci s'obtient en saturant la sol. du bromhydrate par HBr, et en chauffant ensuite à 100° en vase clos, on transforme tout en β -bromopropylamine. — Le picrate d'allylamine $\text{C}^3\text{H}^7\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^3\text{O}^7$, crist. en aiguilles jaune citron, f. à 140-141°. On l'obtient en mél. des sol. tièdes de chlorhydrate d'allylamine (0,89 gr. dans 5^{cc} H^2O) et d'ac. picrique (1 gr. dans 5^{cc} NaOH normale et 15^{cc} H^2O). Le sel crist. par refroidissement.

P. FREUNDLER.

Sur les méthylcyclopentanes de provenances diverses et sur quelques-uns de leurs dérivés; W. MARKOWNIKOFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1222; 14.6.97). — L'auteur a préparé le méthylpentaméthylène pur d'après le procédé de M. Semmler (dist. de l'ac. β -méthyladipique avec la chaux sodée). Cette préparation donne un mélange de cétones bouillant de 95 à 146°, qu'on a purifié par crist. des comb. bisulfuriques et par fractionnement. La méthylpentaméthylènegécétone bout à 148°,5 ($H. = 733^{\circ},5^{\text{mm}}$), $d_0 = 0,9313$; $d_{20} = 0,9144$). L'alc. correspondant bout à 150°,5-151°; traité par HI à 210°, il donne du méthylpentaméthylène $\text{CH}^3.\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}^3-\text{CH}^2 \\ \text{CH}^2-\text{CH}^3 \end{array}$, éb. à 71°,5-72° ($H. = 742^{\text{mm}}$). $d_0 = 0,76829$, $d_{20} = 0,7608$. — Ce même carbure s'obtient aussi en réduisant le dér. β -iodé $\text{C}^5\text{H}^9\text{I}(\text{CH}^3)$ par le couple ZnCu, ou l'amido β -méthylpentaméthylène par HI à 250°. — Le carbure pur a l'odeur du benzène. Coloré par les vapeurs de Br; - AzO^3H fumant, l'attaque violemment en donnant principalement de l'ac. acétique. Avec AzO^3H ($d = 1,075$), à 120°, on obtient surtout le dérivé nitré tertiaire et des ac. bibasiques. — Le mé-

thylpentaméthylène s'unit à Br en présence de Al^3Br^6 en donnant un produit crist. instable, f. à 121-124°, qui répond à la formule $\text{C}^7\text{H}^5\text{Br}^7$. — Le pétrole du Caucase renferme un carbure C^6H^{11} dont l'amine tertiaire, f. à 114°; l'alc. correspondant est crist. (éb. à 136°); en diazotant l'amine, on obtient aussi un carbure C^6H^{10} (éb. à 74°); lorsqu'on chauffe la même amine avec HI conc., on obtient un autre carbure bouil. à 65°, $d_0 = 0,7455$, $d_{20} = 0,7263$ qui renferme de l'hexane et se dissout partiellement dans AzOH concentré. — En nitrant le carbure C^6H^{12} , on obtient aussi un dérivé nitré secondaire qui fournit par réduction une amine (éb. à 121°, $d_0 = 0,8179$; $d_{20} = 0,8006$), dont le chlorhydrate a une consistance cireuse. Le chloroplatinate $(\text{C}^6\text{H}^{11}.\text{AzH}^2.\text{HCl})^2\text{PtCl}^4$ crist. en aiguilles jaune foncé, sol. dans H^2O bouil., peu sol. dans l'alc. Le chloraurate $\text{C}^6\text{H}^{11}.\text{AzH}^2.\text{HCl}.\text{AuCl}^3 + \text{H}^2\text{O}$ est en paillettes jaunâtres, sol. dans H^2O , l'alc. et l'éther. La même amine a été obtenue à partir de l'amide de l'acide méthylpentaméthylène carbonique de M. Aschan. Lorsqu'on chauffe l'hexaméthylène amine ou l'hexaméthylène chloré avec HI dilué à 250°, on obtient principalement du méthylpentaméthylène avec un peu d'hexane. On arrive au même résultat en opérant avec P rouge et HI conc. ($d = 1,96$) à 250°. L'hexahydrobenzène est donc en réalité du méthylpentaméthylène. — L'hexaméthylène chloré ne subit aucune transposition moléculaire lorsqu'on le chauffe à 250° avec un excès de HCl fumant, ou à 270° dans une atmosphère de CO^2 . Dans ce dernier cas, on obtient uniquement un carbure non saturé C^6H^{10} et HCl.

P. FREUNDLER.

Remarques sur les recherches de M. Zélinisky dans la série de l'hexaméthylène; W. MARKOWNIKOFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1211; 14.6.97). — Réclamation de priorité. P. FREUNDLER.

Sur l'action de l'acide iodhydrique sur quelques dérivés cycliques à haute température; W. MARKOWNIKOFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1214; 14.6.97). — On sait que l'action de HI sur les dérivés halogénés des carbures saturés fournit toujours, outre le carbure correspondant, un produit de transposition molécul. Ainsi, en chauffant l'iodure de subérylène (heptaméthylène iodé) avec HI conc. à 250°, on obtient uniquement de l'hexahydrotoluène $\text{C}^6\text{H}^{12}.\text{CH}^3$. — L'hydrogénation du toluène dépend des quantités de HI employé, de la durée de chauffe et de la température. — Avec 34 cc. HI ($d = 1,96$), 1 cc. toluène à 280° pendant 50 h., on obtient principalement de l'hydrotoluène et un peu de benzène;

avec 25 cc. HI, pendant 4 h., il se forme 1/2 cc. d'hydrotoluène, du méthylhexaméthylène et des traces de méthylpentaméthylène. Avec l'heptanaphène chloré ($C_7H^{13}Cl$), les prod. sont sensiblement les mêmes; ils renferment en outre un peu de diméthylpentaméthylène (éb. = 92°). — L'hydrogénation du xylène à 280° par HI fournit principalement du méthylhexaméthylène, le diméthylpentaméthylène 1.4, puis du toluène et du benzène. — Le m.-diméthylhexaméthylène chloré, traité par HI (10 vol.), pendant 10 h., à 250° , fournit du triméthylpentaméthylène. — En hydrogénant le pseudocumène, on obtient surtout du triméthylhexaméthylène 1.2.4 et du tétraméthylpentaméthylène. — En résumé, l'action de HI a pour effet, suivant les cas, de scinder, de transposer ou de souder les groupements CH^3 sur le noyau. Lorsqu'il y a des chaînes latérales plus longues, celles-ci sont scindées plus facilement que le groupe CH^3 . Plus un hydrure cyclique renferme de groupes CH^3 , plus il est décomposé facilement. La scission des groupes CH^3 s'effectue avant la transposition moléculaire.

P. FREUNDLER.

Oxydation de l'acide phényloxypropionique au moyen du permanganate; G. DAINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 214; 1897, fasc. 3). — L'oxydation se fait lentement à la température ordinaire, avec une solution alcaline étendue (1/2 0/0) de permanganate; il se forme de l'aldéhyde benzoïque et les ac. benzoïque et oxyisobutyrique.

A. CORVISY.

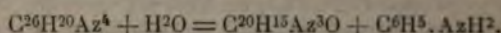
Nouveau procédé de préparation de l'acide α -méthylcinnamique; G. DAINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 213; 1897, fasc. 3). — En chauffant en tubes scellés, à 100° , pendant 12 à 20 heures un mélange d'ac. α -méthyl- β -phényléthylénolactique et de chlorure d'acétyle (ou d'un excès d'anhydride acétique), on a obtenu l'ac. méthylcinnamique, fus. à 81° , lequel, par recristallisation dans la ligroïne ou le mélange de ligroïne et de chloroforme, par distillation ou par diverses autres manipulations, se transforme en sa modification plus stable, fus. à 74° . — Par l'action de SO_3H^2 , l'ac. méthylcinnamique perd les éléments de l'ac. carbonique et se transforme en méthylstyrolène.

A. CORVISY.

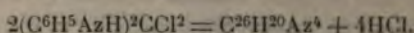
Sur l'action du chlorure d'aluminium sur les chlorhydrates de carbodiphénylimide; Herbert N. MAC COY (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1090; 24.5.97). — En saturant de gaz HCl une sol. benzénique de carbodiphénylimide, on obtient d'après MM. Lengfeld et Stieglitz

(*Am. chem. Journ.*, t. 17, p. 107) un mélange des 2 chlorhydrates $C(C^6H^5Az)^2.HCl$ et $C(C^6H^5Az)^2.2HCl$.

Si l'on chauffe ce mélange avec du benzène et $AlCl_3$, en présence d'un peu de CS_2 , on obtient un composé répondant à la formule $C^{26}H^{20}Az^4$ qu'on purifie par des crist. dans CS_2 et dans C^6H^6 . Cette substance est amorphe. Elle crist. tantôt en tables rhombiques jaunes, f. à 184° , tantôt en prismes f. à 171° . Cette dernière modification peut être transformée dans la 1^{re} quand on la chauffe au-dessus de son point de f. La transformation inverse est plus difficile à effectuer. Le composé $C^{26}H^{20}Az^4$ est sol. dans le benzène, le chloroforme, le sulfure de carbone, peu sol. dans l'alc. et l'éther, insol. dans H_2O , les alcalis et la ligroïne, sol. dans HCl et l'alc. froid qui la décompose en aniline et une nouvelle substance $C^{20}H^{15}Az^3O$:

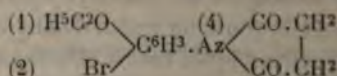


Celle-ci crist. en aiguilles incolores f. à 163° , sol. dans les dissolvants organ. sauf la ligroïne, sol. dans les ac. minéraux, ins. dans l'eau et les alcalis. Le composé primitif $C^{26}H^{20}Az^4$, serait d'après sa formule un dimère de la carbodiphénylimide; mais cette hypothèse ne correspond pas avec sa décomposition par les acides. On peut représenter sa formation par l'équation :



P. FREUNDLER.

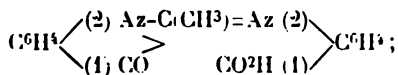
Sur l'*o.*-brom-*p.*-éthoxyphénylsuccinimide (bromopyran-tine); A. PIUTTI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1170; 14.6.97). — L'auteur a préparé l'*o.*-brom-*p.*-éthoxyphénylsuccinimide



en faisant réagir le brome sur l'imide en solution acétique. Ce composé est en aiguilles incolores, F. $150-151^\circ$. Chauffé en solution alc. avec HCl conc., il se décompose en acide succinique et chlorhydrate d'*o.*-brom-*p.*-phénétidine, lequel crist. en feuillets brillants, F. $256-257^\circ$; la base correspondante est en gros feuillets, F. $47,2-47,5$. Cette base possède la const. $C^6H^3.OC^2H^5.Br.AzH^3$ 1.2.4, car l'auteur l'a identifiée avec la base qu'on obtient par réduction du bromnitrophénétol préparé en bromant le *p.*-nitrophénétol et dont la constitution est $C^6H^3.OC^2H^5.Br.AzO^2$ 1.2.4.

L'*o.*-brom-*p.*-éthoxyphénylsuccinimide est soluble dans une solution alc. et aq. de potasse ; cette solution donne par addition d'HCl un composé huileux qui se concrète bientôt et crist. dans l'alc. en aig., F. 149-150° ; ce composé constitue l'*acide o.*-brom-*p.*-éthoxyphénylsuccinamique $C^6H^3.OC^2H^5.Br.AzH.CO.C^2H^4.COOH$ 1.2.4. Les divers produits dont nous venons de parler ont été préparés dans le but d'examiner leurs prop. physiologiques. Il résulte de cet examen que le chlorhydrate d'*o.*-brom-*p.*-phénétidine est plus toxique que la phénacétine et que la pyrantine (éthoxyphénylsuccinimide) et que l'*o.*-brom. *p.*-éthoxyphénylsuccinimide n'amène pas de réactions remarquables dans l'organisme à cause probablement de son insolubilité. Le sel de sodium soluble de l'*acide o.*-brom-*p.*-éthoxyphénylsuccinamique est à l'essai. F. REVERDIN.

Sur les amidines des acides anthraniliques ; KOWALSKY et St. NIEMENTOWSKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1186 ; 14.6.97). — En faisant des recherches, il y a plusieurs années, au sujet de l'*acide acét-m.*-homoanthranilique, l'un des auteurs a constaté que sa formation était accompagnée de celle d'un produit secondaire bien cristallisé qui constitue un anhydride interne de l'*acide éthényldi-m.*-homoanthranilique, soit un membre de la classe connue depuis longtemps des amidines. Cette observation a engagé les auteurs à préparer des substances analogues avec les dérivés de l'*acide anthranilique*. Les amidines se forment, en général, en traitant par des déshydratants les dérivés acidylés des amines aromatiques ; elles se forment aussi en petite quantité en faisant bouillir longtemps les amines avec les acides organiques. C'est ainsi que les auteurs ont obtenu, en chauffant pendant 50 heures 1 mol. d'*acide anthranilique* avec 2 1/2 mol. d'anhydride acétique, l'*anhydride de l'acide éthoxydianthranilique*, qui se présente sous la forme de cristaux colorés, F. 248°, correspondant à la formule



l'*acide* correspondant cristallise en longues aiguilles, F. 226°. — L'*anhydride de l'acide éthényldi-m.*-homoanthranilique est en feuillets blancs, F. 226°. En faisant réagir l'*acide pyruvique* sur l'*acide anthranilique*, les auteurs ont obtenu un *acide pyruvique-dianthranilique* $CH^3.CO.C \begin{array}{c} \diagup Az(1)C^6H^4(2)COOH \\ \diagdown AzH(1)C^6H^4(2)COOH \end{array}$ qui crist. en

aig. jaunâtres devenant gris vert sous l'influence de la lumière. Cet acide fournit avec la phénylhydrazine un *dérivé phénylhydrazinique*, plus facilement soluble dans les dissolvants ordinaires que l'amidine elle-même. Ils décrivent encore l'acide *pyruvique-diméthahomoanthranilique*, ainsi que son dérivé phénylhydrazinique.

F. REVERDIN.

Sur quelques amidoalcools aromatiques et leurs dérivés;
H. KIPPENBERG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1130; 24.5.97). — Ce travail fait suite aux recherches de Gabriel et Seltzner sur l'o.-amido-benzhydrol et ses transformations. Les alcools énoncés ont été obtenus par réduction des cétones correspondantes.

I. *Réduction de l'o.-amidoacétophénone*. — La réduction par l'amalg. de Na ne conduit pas à l'o.-amidophénylméthylcarbinol, mais à l'o.-diamidoacétophénonepinacone $[AzH^2.C^6H^4.C(CH^3)(OH)]^2$ f. à 169-170°. Dans les conditions de l'exp., il est à remarquer que l'acétophénone et ses dérivés amidés se réduisent généralement en pinacones et non pas en hydrols, comme le font les cétones aromatiques pures. Ce fait confirme les observations d'autres auteurs.

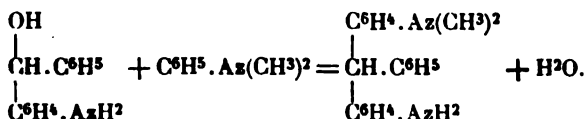
II. *Réduction de l'o.-amidophényl-p.-tolylcétone*. — L'amide p.-toluyl-o.-benzoïque, préparé à l'aide de l'anhydr. phtal. et du toluène, en présence de Al^3Cl^6 , est transformé, selon la méthode d'Hofmann, en o.-amidophényl-p.-tolylcétone $C^7H^7.CO.C^6H^4.AzH^2$, f. à 100°. Les propr. de ce corps sont analogues à celles de l'o.-amidobenzhydrol. Sous l'action de l'ac. sulfocyanique, il se con-

vertit en 4-p.-tolyltétrahydrothioquinazoline $C^6H^4 \begin{cases} CH(C^7H^7)-AzH \\ | \\ AzH-CH_2 \end{cases}$
 f. à 224°, ins. dans H^2O , sol. dans l'alcool. L'urée le transforme en
 4-p.-tolyltétrahydrocétokinazoline $C^6H^4 \begin{cases} CH(C^7H^7)-AzH \\ | \\ AzH-CO \end{cases}$, f. à 286°.

A l'inverse du précédent, ce corps est fort. basique.

III. *Réduction de la p.-amidobenzophénone*. — Conduit au p.-amidobenzhydrol $AzH^2.C^6H^4.CH(OH).C^6H^5$, f. à 121°, beaucoup plus sol. dans H^2O que la phénone même. Dans sa conduite envers les acides, ce corps présente diverses particularités intéressantes, exposées complètement dans le mémoire original. Il semble former un chlorhydrate. Le sel supposé, chauffé avec du chlorure de benzoyle, donne, en effet, le p.-benzamidobenzhydrol. Sous l'action de H^2S , il forme divers sulfures.

Le p.-amidobenzhydrol s'unit à la diméthylaniline, en formant le diméthyl-di-p.-amidotriphénylméthane :

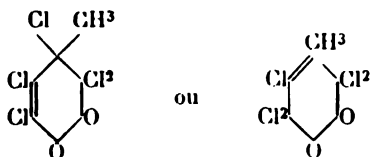


Base fusible à 118°, très sol. dans l'éther, peu dans l'alcool, très diff. dans la ligroïne. Jusqu'à présent, l'oxydation n'a pas permis de convertir cette base en une mat. color. cristallisée. H. COPAUX.

Action du chlore sur les o.-amidophénols et les o.-diamines;
Th. ZINCKE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 296, p. 135 à 159; 21.5.97.) — Les recherches entreprises dans le labor. de l'auteur font suite à celles de Zincke et Küster sur la chlorodicétone $\text{C}^6\text{Cl}^6\text{O}^2$ dérivée de l'o.-amidophénol [*Bull.* (3) t. 1, p. 329; t. 2, p. 447; t. 4, p. 423; t. 5, p. 634; t. 12, p. 233; t. 14, p. 937]. Après un aperçu théorique sur cette dichlorodicétone, l'auteur entre dans des considérations sur les composés obtenus et décrits dans les mémoires qui suivent; ces considérations trouveront en partie place dans le compte-rendu de ces mémoires qui ont trait aux dérivés fournis par les homologues de l'o.-amidophénol et de l'o.-phénylène-diamine.

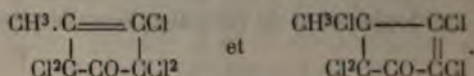
ED. WILLM.

Action du chlore sur l'o-amido-p-crésol et sur l'o-crésylène-diamine; F. BERGMANN et Br. FRANCKE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 296, p. 159-179; 21.5.97). — 1.-MÉTHYLPENTACHLORO-3.4-DICÉTO-CYCLO-HÉXÈNE



On fait passer à saturation un rapide courant de Cl dans 20 gr. de chlorhydrate de crésylène-o.-diamine dissous dans 140 gr. ac. acétique et 20 gr. HCl concentré, puis l'on distille la majeure p. de l'ac. acétique après filtration. Il se sépare peu à peu des crist. d'hydrate $\text{C}^7\text{H}^3\text{Cl}^5\text{O}^2.2\text{H}^2\text{O}$; la prépar. par le m.-amido-p.-crésol réussit plus difficilement. Les cristaux sont solubles dans l'ac. acétique, l'alcool, l'éther, très peu dans le benzène; ce sont des prismes très réfr., fus. à 90°. — Ils perdent leur eau sur SO^4H^2 ,

mais l'huile produite crist. de nouveau à l'air humide. — Tr par SnCl_2 , cet hydrate fournit la *méthyltrichloropropérate* $\text{C}^6\text{Cl}_3^{(2,5,6)}(\text{OH})^{(3,4)}\text{CH}_3$ qui se sépare par HCl concentré en aiguilles efflorescentes, par perte de $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^2$ de cristall., fus. à 179° après dessiccation. Son dérivé *diacétylé* $\text{C}^6\text{Cl}_3(\text{CH}_3)(\text{OC}^2\text{H}^3\text{O})^2$ à 161° et cristall. en tables incolores. — Son oxydation en sol. aqueuse par AzO^3H la convertit en 1.2.5.6 *méthyltrichloroquin* $\text{C}^6\text{Cl}_3(\text{O}^2)\text{CH}_3$, poudre cristall. fus. à 103° , sol. dans tous les dissolvants sauf l'eau. — L'hydrate de méthylpentachlorodécétone transformé par CO^3Na^2 en *acide méthylpentachloro-cyclo-pentène carbonique* $\text{C}^6\text{Cl}_5(\text{CH}_3)\text{OH}.\text{CO}^2\text{H}(\text{CH}_3=1; \text{OH}=3)$; mais il faut opérer à 0° et avec une sol. de CO^3Na au $1/10^\circ$. Précipité par HCl et crist. dans le benzène, cet acide s'obtient en aiguilles blanches fus. à $99^\circ,5$, sol. dans l'alcool, l'ac. acét., l'éther chaud, moins dans le benzène. Les cristaux renferment $1\text{H}^2\text{O}$. Cet acide est aisément converti par la soude en un *comp. indifférent* $\text{C}^{10}\text{Cl}^6(\text{CH}_3)^2\text{O}^2$ (plus loin). On n'a pas pu obtenir d'éthers de cet oxyacide, mais le *dér. acétylé* $\text{C}^6\text{Cl}_5\text{H}_3(\text{OC}^2\text{H}^3\text{O}).\text{CO}^2\text{H}$, petites aig. fus. à 161° . — 1-Méthylpentachloro-3-céto-cyclo-pentène. On en a obtenu deux isomères, l'un, α , liquide, l'autre, β , solide. Ils sont représentés par les formules



La *cétone α* s'obtient par oxydation de l'oxyacide ci-dessus. La *cétone β* par l'action de CaOCl_2 sur la chlorodécétone primitive. Pour obtenir la *cétone α* , on dissout l'acide dans 10 gr. d'ac. acétique chaud et on y ajoute CrO^3 en sol. aq. à 30 0/0, puis on étend d'eau et on distille dans un courant de vap. C'est une huile jaune clair, d'une odeur particulière, distillant à $160-165^\circ$ (35° $D=1,608$ à 15°). L'*ammoniaque* agit sur cette *cétone* en donnant non l'amide de l'ac. de dédoublement, mais un isomère, par suite de AzH^2 à Cl (*méta* par rap. à CO). Le produit, obtenu par le AzH^3 et la sol. benzénique, crist. en lamelles fus. à 137° . — *β -cétone* se produit par l'action de CaOCl_2 sur la chlorodécétone, au même temps que la *cétone* liquide, dans des rapports variant avec les conditions de l'opér. On dissout la dicétone dans 4 p. de *thanol* et on y ajoute CaOCl_2 ; la réaction terminée, on ajoute HCl et il se sépare une huile qui se concrète en partie, puis on fait cristalliser la partie solide dans le benzène; lamelles fus. à 92° , insol. dans l'eau, sol. dans les autres dissolvants. AzH^3 est sans ac-

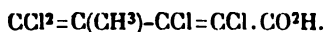
et la sol. étherée de la β -cétone. La *phénylhydrazine* fournit un dér.



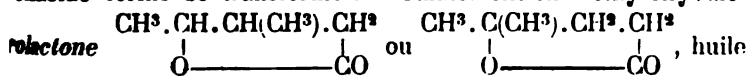
Il cristall. en aiguilles ou lamelles rouges, sol. dans le benzène, et dans l'alcool et fus. à 200°.

La β -cétone, dissoute dans l'alcool abs., fixe CAzK, et la sol. versée dans HCl fournit l'oxycyanure β $C^5Cl^5(CH^3)OH.CAz$ crist. dans le benzène en grosses aiguilles fus. à 110° avec dégag. de AzH.

Acide α -méthyltétrachlorobutincarbonique



- Se produit par l'action de NaOH à 50/0 sur la cétone α refroidie; précipité par HCl et on fait cristalliser dans le benzène chaud ou dans l'ac. acétique aq. qui l'abandonnent en crist. incol. fus. à 146°. Son éther méthylique est liquide. Traité par Hg^2Na (avec neutralisation de NaOH), il est converti en ac. méthylbutylène-carbonique $H^3.C(CH^3)=CH-CH^2.CO^2H$, huile limpide, distil. à 205-207° (11-113° dans le vide); $D_{17/4}=0,9884$. Cet acide fixe Br^2 pour donner un acide saturé dibromé $\beta\gamma$, prismes quadrangulaires fus. à 104-105°. Sous l'influence de SO^4H^2 étendu, il fixe de l'eau, mais l'oxacide formé se transforme immédiatement en méthyloxyvalé-



distillant à 205°,5 (à 85° sous 20^{mm}). — Composé indifférent $C^5Cl^5(CH^3)_2O^2$. Il accompagne l'ac. pentachloroxycarbonique et se forme à ses dépens par l'action de l'eau, d'après l'équation :



Sa constitution n'est point élucidée. Il cristall. dans l'ac. acétique en petits crist. F. à 182°. Chauffé avec $2PCl^5$ à 150° il donne un prod. $C^{12}H^6Cl^8O$ sol. dans l'ac. acétique qui l'abandonne en masse crist. cirreuse, F. à 245-247° en tube scellé ou se sublimant avant cette temp. A côté du comp. $C^{10}Cl^{10}(CH^3)_2O^2$ préparé par l'action de $NaOH$ directement sur la chlorodicétone se trouve un sel de Na et l'ac. libre $C^5Cl^5(CH^3)O^2.CO^2H$ crist. dans l'alcool faible en aiguilles F. à 218°; le sel $(C^5H^3Cl^2O^4)^2Ba$ crist. en aig. soyeuses. L'éther méthylique $C^5H^6Cl^3O^4$ crist. en aig. nacrées F. à 94°,5.

ED. WILLM.

dissout ensuite le sel dans l'alc. absolu et on ajoute la quantité calculée de nitrite d'amyle. — Les sels halogénés secs sont sans action sur le tournesol; ils décolorent. Ils ne détonent que faiblement lorsqu'on les fait sauter, mais pas par le choc. — Le *chlorure de p.-bromo* $\text{Br.C}^6\text{H}^4.\text{Az}^2\text{Cl}$, préparé comme il a été dit, est en petite quantité par l'éther; il est hygroscopique et ne cristallise que sur CaO et dans l'obscurité. On ne doit jamais le diazoïquer sur SO^4H^2 . — Le *chlorure de p.-iodo* $\text{IC}^6\text{H}^4.\text{Az}^2\text{Cl}$ cristallise en aiguilles blanches, peu solubles dans l'alc. abs. (1 : 54). Il est peu stable. — Le *chlorure d'o.-chloro* $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}.\text{Az}^2\text{Cl}$ est peu soluble dans l'alc. Il s'obtient lorsqu'on précipite sa solution alcoolique par l'éther anhydre; si on le précipite dans l'alc. humide, on obtient des paillettes rougeâtres, ayant la composition $3\text{ClC}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{Cl} + \text{H}^2\text{O}$. Le *chlorure de m.-chlorodiazo* ne peut être préparé au-dessous de 0, car il se décompose en dessous de cette température ordinaire. Le *chlorure de p.-chlorodiazo* se prépare en diazotant par le nitrite d'amyle (3 gr.) le *p.-chloraniline neutre* (2 gr.) dissous dans 20 cc d'alcool absolu. On précipite par l'éther anhydre. Paillettes blanches, solubles dans l'alc. absolu. — Si l'on opère en présence d'un sel acide $3\text{ClC}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{Cl} + \text{HCl}$ qui cristallise, on obtient des paillettes blanches insolubles dans l'éther. Pour préparer ce sel on précipite d'abord une solution de *p.-chloraniline* dans l'alcool par l'éther anhydre, on diazote ensuite au moyen du nitrite d'amyle, on précipite le sel en le dissolvant dans l'alcool et en le reprecipitant par l'éther anhydre.

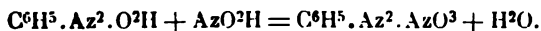
l'obt. en diazotant la p.-bromaniline en solution dans l'alc. absolu en présence d'un excès de HCl, ou en saturant de gaz HCl une ol. alc. de chlorure de p.-bromodiazobenzène et en pptant par éther. Aig. blanches qui se décomposent peu à peu lorsqu'on les dissout dans l'alc. et qu'on le ppte plusieurs fois par l'éther. — Le sel $3C^6H^3Cl^3.Az^2Cl + HCl$ s'obt. en diazotant une sol. alc. de trichloraniline saturée de gaz HCl et en pptant par l'éther. On peut aussi opérer en sol. dans l'ac. acétique. Poudre crist. qui se transforme spontanément et peu à peu dans le sel neutre. Les sels acides du diazoxylène et du p.-diazopseudocumène sont pour la plupart liquides. Toutefois, en saturant de gaz HCl une solution alc. du chlorure neutre du p.-diazoxylène, on obtient un sel acide solide qui répond à la formule $[(CH^3)^2C^6H^3Az^2Cl]^3 + HCl$. Le chlorure de p.-nitrodiazobenzène forme un sel acide dont la formule est $AzO^2.C^6H^3Az^2Cl)^3 + HCl$. Le sel $Br^3C^6H^3Az^2Cl.HCl + 4H^2O$ s'obtient en diazotant par le nitrite d'amyle à $+5^\circ$ une sol. alc. de tribromaniline sursaturée de gaz HCl. On lave la poudre crist. qui se dépose avec de l'éther refroidi à 0° et on la sèche sur une plaque poreuse. Ce sel est sol. dans H^2O et l'alc.; il se décompose lentement en sol. aq. bouil. et détone violemment à 67° . Il perd facilement 1 mol. H^2O dans le vide. Le sel $CH^3.C^6H^3Br^3Az^2Cl.HCl + 2H^2O$ se prépare à partir de la dibromo-2.6-p.-toluidine, par le procédé indiqué plus haut. Il se transforme facilement dans le vide, dans le sel $3(CH^3.C^6H^3Br^3.Az^2Cl) + HCl$ et régénère le sel neutre $CH^3.C^6H^3Br^3.Az^2Cl$, lorsqu'on ppte sa sol. alc. par l'éther. — La trichloraniline symétrique fournit, dans des conditions encore mal définies, un sel de la formule suivante $Cl^3.C^6H^3Az^2Cl + HCl$.

L'auteur admet pour les sels monoacides la constitution $\begin{matrix} R.Az.Cl \\ || \\ Cl.Az-H \end{matrix}$,

les autres seraient des combinaisons moléculaires du sel précédent et du sel neutre.

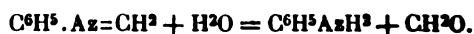
P. FREUNDLER.

Contribution à l'étude des diazoïques; Eug. BAMBERGER
D. ch. G., t. 30, p. 1248; 14.6.97). — *Ac. diazobenzénique (isomérique de la phénylnitramide)* $C^6H^3.Az^2.O^2H$. En traitant une ol. de l'ac. diazobenzénique par AzO^2H en sol. acétique à 500/0, on obtient du nitrate de diazobenzène en quantité théorique :

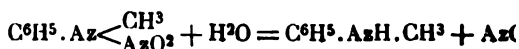


Les éthers oxygénés de l'ac. diazobenzénique et de ses dérivés substitués dans le noyau subissent la même transformation quoique

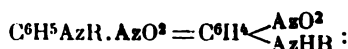
le transf. en benzène-azo- β -naphтол. — Dans les mêmes éthers azotés $C^6H^5.Az<\overset{R}{AzO^2}$ (dérivés de la phé $C^6H^5.AzH.AzO^2$), ne donnent ni diazoïques normaux; en chauffant la phénylméthylnitramide avec aq., on obtient principalement de l'aniline, AzO^2H et



CH^2O se transforme comme on sait en CH^2O^2 et CH^2 , (la chauffe avec KOH. — Outre ce produit principal, et peu de méthylaniline :

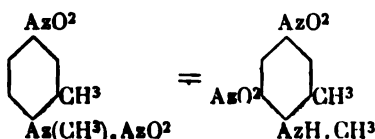


Les ac. diazobenzéniques substitués ou non substitués azotés des nitramides, isomériques se transformant en amines nitrées dans le noyau, suivant l'équation :



1° lorsqu'on les chauffe avec des ac. minéraux dilués de gaz HCl leur sol. refroidie dans l'éther; 2° en les traitant (0-10°) par un mélange de SO^4H^2 ordinaire et d'ac. et ce dernier procédé qui est le meilleur, on obtient une

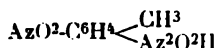
forme facilement en *dinitro-o-toluidine* f. à 211°. Le sel de Na crist. en aig. jaune d'or; celui d'Ag. const. un ppté jaune. — La *méthyl-m.-nitro-o-tolynitramide* $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3).\text{Az}(\text{CH}^3).\text{AzO}^2$ f. à 70°,5 et crist. en lamelles micacées. Elle se transforme facilement en *dinitrométhyltoluidine* f. à 128° :



On l'obtient en faisant agir CH_3I sur le sel d'Ag, en même temps l'*éther méthylque vrai* $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}_3 < \text{Az}^2\text{O}^2\text{CH}_3$ qui crist. en aiguilles jaunes f. à 110°.

P. FREUNDLER.

Sur l'acide *o.-nitrodiazobenzénique*; Alfr. VOSS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1256; 14.6.97). — L'acide *o.-nitrodiazobenzénique* $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}^2\text{O}^2\text{H}$, crist. en aiguilles blanchâtres ou en tables f. à 65°,5, douées d'une saveur douce. Le sel d'Ag. $\text{C}^6\text{H}^4\text{AgAz}^2\text{O}^2$ est un ppté jaune citron, de même que le sel de Pb. L'ac. lui-même se transforme facilement en *dinitraniline-2-6*. — La *méthyl-o.-nitro-phénylnitramide* $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}(\text{CH}_3).\text{AzO}^2$, crist. en aiguilles jaune pâle, f. à 67°, qui sont volatiles avec la vapeur d' H^2O . Sous l'action des ac. elle se transforme en un mélange des *dinitrométhylaniline-2-4* et 2-6. — L'*éther méthylque vrai* $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}^2\text{O}^2\text{CH}_3$ a été obtenu sous la forme d'une huile jaunâtre qui renferme aussi de l'isomère. — L'ac. *m.-nitro-p.-diazotoluénique*



se présente sous forme d'aiguilles jaune pâle, f. à 79°. Les sels d'Ag et de Pb sont des pptés jaunâtres. Sous l'action des acides, l'ac. libre se transforme en *dinitrotoluidine-1-3-5*. — L'*éther méthylque* $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^3 < \text{CH}_3 \\ \text{Az}^2\text{O}^2\text{CH}_3$ constitue une huile jaune. — La *méthyl-m.-nitro-p.-tolynitramide* $\text{CH}_3.\text{C}^6\text{H}^4 < \text{AzO}^2 \\ \text{Az}(\text{CH}_3).\text{AzO}^2$ crist. en aiguilles jaune pâle, f. à 105°,5, difficilement volatiles avec la vap. d' H^2O . Les ac. la transforment en *dinitro-3-5-méthyltoluidine-4*.

P. FREUNDLER.

benzéniques; Fritz STINGELIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1259). — L'*ac. diazotoluénique* $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{Az}^2\text{O}^2\text{H}$ est un liquide qui se transforme sous l'influence des ac. en o.-nitrotoluidine. Le *sel d'Ag* est un ppté floconneux. — L'*ac. méthyl-diazotoluénique* $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{Az}^2\text{O}^2\text{CH}_3$ est doué d'une odeur agréable. — La *méthyl-o.-toluylnitramide* $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{Az}(\text{CH}_3).\text{A}$ est un liquide jaunâtre que les ac. transforment en un mélangé d'o.-méthyltoluidine f. à 137° et de o.-nitro-o.-méthyltoluidine f. à 137°. — L'*ac. p.-chlorodiazobenzénique* $\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{Az}^2\text{O}^2\text{H}$, crist. en aiguilles blanches f. à 82°. Le *sel de K* est en paillettes argentées dans l'alc. Les *sels d'Ag et de Pb* sont des pptés blancs. Les sels minéraux transforment l'*ac. p.-chlorodiazobenzénique* en o.-nitraniline f. à 115°. — L'*éther méthyl-diazobenzénique* $\text{C}_6\text{H}_4.\text{Cl}.\text{Az}(\text{CH}_3).\text{A}$ est un liquide d'odeur agréable. — La *méthyl-chlorodiazobenzénique* $\text{C}_6\text{H}_4.\text{Cl}.\text{Az}(\text{CH}_3).\text{A}$, cristallisée en aiguilles f. à 49°. Elle se transforme facilement en p.-chlorométhylaniline f. à 109°. — L'*ac. p.-chloro-o.-nitrodiazobenzénique* $\text{AzO}^2.\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}.\text{Az}^2\text{O}^2\text{H}$, crist. en aiguilles jaunes f. à 141°. Elle se transforme sous l'action des ac. en p.-chloro-di-o.-nitrodiazobenzénique f. à 145°. On l'obtient soit en oxydant les sels alcalins de l'*ac. p.-chloro-o.-nitrodiazobenzénique*, soit en faisant réagir l'anhydride acétique sur le nitrate de la p.-chloro-o.-nitrodiazobenzénique. — P. FRIEDLANDER.

Sur l'acide p.-bromodiazobenzénique; Armand STIEGLER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1260; 14.6.97). — L'*ac. p.-bromodiazobenzénique* $\text{C}_6\text{H}_4.\text{Br}.\text{Az}^2\text{O}^2\text{H}$, crist. en aiguilles blanches f. à 115°.

anches f. à 84°,5. Elle s'isomérise facilement en se transformant
 1 p.-bromo-o.-nitrométhylaniline f. à 101°. P. FREUNDLER.

Sur l'acide β -diazonaphtalénique; Ottokar BÖCKING (*D. i. G.*, t. 30, p. 1262; 14.6.97). — L'ac. β -diazonaphtalénique $^{10}\text{H}^7\text{Az}^2\text{O}^2\text{H}$, crist. en paillettes blanches f. à 136°. Le sel de Na est ist. et sol. dans l'alc.; le sel d'Ag est un ppté blanc. — L'éther éthylique $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Az}^2\text{O}^2\text{CH}^3$ crist. en tables blanches f. à 40°. — a méthylnaphtylnitramide $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{Az}(\text{CH}^3)\text{AzO}^2$ se présente sous forme d'aiguilles f. à 109°. Les ac. minéraux transforment facile-
 ac. β -diazonaphtalénique en amido-2-nitro-1-naphtalène f. à 126°.

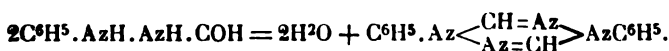
P. FREUNDLER.

Remarques sur les derniers travaux de M. Hantzsch; C. W. LOMSTRAND (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1265; 14.6.97). — L'auteur envoie à son mémoire publié dans le *Journ. f. prakt. Ch.* (1896) pour la discussion des travaux de M. Hantzsch. P. FREUNDLER.

Sur les phénylhydrazones des aldéhydes acétique et benzoïque; Emile FISCHER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1240; 14.6.97). — L'auteur discute l'existence des combinaisons signalées par M. A. Causse [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 15, p. 842], combinaisons qui enverraient 2 mol. de phénylhydrazine pour 1 mol. d'aldéhyde etc. M. E. Fischer n'a pu obtenir aucune des combinaisons signalées par M. Causse.

P. FREUNDLER.

Sur la formylphénylhydrazine; Eug. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1263; 14.6.97). — Lorsqu'on chauffe la formylphénylhydrazine au B. d'huile à 210° environ, on observe un dégagement de CO^2 , et le résidu est constitué par un mélange d'aniline et de iphényltétrazoline f. à 180°. La réaction peut être représentée par l'équation :



Pour préparer la formylphénylhydrazine on peut se servir du procédé de de Vriès (*D. ch. G.*, t. 27, p. 1522) en le modifiant légèrement; on chauffe le mélange d'ac. formique et de phénylhydrazine à feu nu jusqu'à commencement d'ébullition, puis on laisse refroidir, et on lave la masse à l'éther. Le produit ainsi obtenu f. à 145°.

P. FREUNDLER.

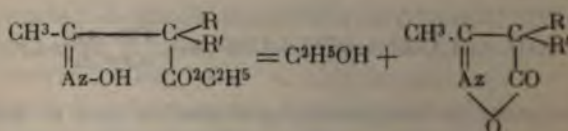
Condensation du méthylfurool avec la phloroglucine; Emil VOTOČEK (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1195; 14.6.97). — L'auteur a trouvé que le méthylfurool se condensait avec la phloroglucine, en présence d'HCl à 12 0/0, pour donner un produit rouge cinabre. Il s'est proposé d'examiner si cette réaction pouvait être utilisée pour déterminer quantitativement les méthylpentoses (rhamnose, etc.), au moyen desquelles prend naissance cette aldéhyde par distillation avec les acides. Il a constaté jusqu'ici que la décomposition de la rhamnose par HCl à 12 0/0 se passe avec une régularité suffisante pour l'utiliser dans l'analyse. Après avoir décrit la préparation du méthylfurool, il passe à la condensation de cette aldéhyde avec la phloroglucine, condensation qu'il a effectuée avec diverses proportions; puis il donne quelques détails sur la *méthylfuroolphloroglucide* qui en résulte, ainsi que sur son *dérivé benzoylé*.

F. REVERDIN.

Action du zinc sur un mélange de bromisobutyrate d'éthyle et de furfurool; synthèse de l'acide α -diméthyl- β -furyléthylénolactique; G. DAINE; (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 20, p. 214; 1897, fasc. 3). — Par l'action du zinc sur le mélange de bromisobutyrate d'éthyle et de furfurool, on a obtenu l'éther d'un oxyacide, sous forme de minces lamelles jaunes; Éb. à 293-296°; par saponification, on obtient l'oxyacide, lequel se résinifie facilement par l'air et la lumière. Les sels de Na et de Ca sont très stables.

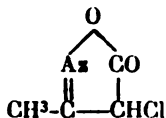
A. CORVIST.

Remarques sur les isoxazolones; Robert SCHIFF et G. VICIANI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1159; 24.5.97). — Les éthers acétylacétiques substitués s'unissent à l'hydroxylamine en présence d'aniline pour donner les *oximes* correspondantes, celles-ci perdent ensuite 1 mol. d'alc. en se transformant en *isoxazolones*

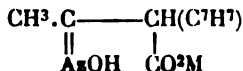


Ces isoxazolones sont liquides, sauf celles qui dérivent des éthers acétylacétiques α -chlorés. — Ainsi, en mélangeant à froid du chlorhydrate d'hydroxylamine avec les quantités calculées d'aniline (1 mol.) et d'éther α -chloracétylacétique, on obtient l'*oxime*

$\text{CH}^3.\text{C}(\text{AzOH}).\text{CHCl}.\text{CO}^2\text{C}^6\text{H}^5$, sous forme d'un liquide. Avec 2 mol. d'aniline, l'anilide correspondante $\text{CH}^3.\text{C}(\text{AzOH}).\text{CHCl}.\text{COAzHC}^6\text{H}^5$ se ppte sous forme de paillettes f. à 112° avec décomposition, sol. dans l'alc. dilué et l'acétone, presque insol. dans H^2O , l'éther et le benzène froid. Col. bleue avec FeCl^3 qui disparaît à chaud. Chauffée avec NaOH ou H^2O , cette anilide se décompose en donnant un peu de phénylcarhyllamine. Avec NaOH à 15 0/0, on obtient la *méthyl-chlorisoxazolone*

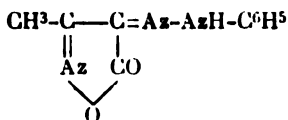


en prismes incolores f. à 87° , sol. dans tous les dissolvants, sauf la ligroïne. La sol. aq. a une réaction ac. — La *méthylbenzylisoxazolone* préparée de la même façon à partir de l'éther benzyl-acétylacétique, crist. en paillettes sol. dans les dissolvants organiques et dans H^2O bouil. F. à 106° . Cette isoxazolone forme 2 séries de sels. Les auteurs admettent que les sels alcalins et terreux dérivent de l'oxime de l'éther benzylacétylacétique

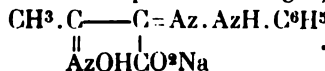


et les autres de l'isoxazolone elle-même.

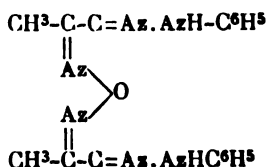
Le sel de *Na* obtenu en traitant une sol. alc. d'isoxazolone par $\text{C}^6\text{H}^5\text{ONa}$ dans l'alc. absolu est une poudre blanche hygroscopique. — Celui de *Ba* est cristallin. Le sel d'*Ag* est peu stable à la lumière. — Celui de *Pb* est une poudre crist. peu sol. dans H^2O , et le sel de *Cu* forme un ppté vert olive pyroélectrique. — L'*hydrazone* de la *méthylisoxazolone* (voy. *D. ch. G.*, t. 28, p. 2732)



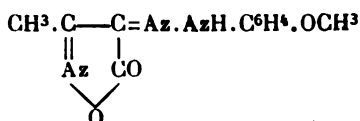
crist en prismes d'un rouge jaunâtre, f. à 192° avec décomposition. Son sel de *Na* crist. dans NaOH concentrée en paillettes rouges, sol. dans H^2O et l'alc. Il a pour formule



Traité par HCl, il se transforme en un *anhydride*



qui f. à 185° et crist. en prismes rouges et qui régénère la phénylhydrazone primitive lorsqu'on la chauffe avec l'anhydride acétique. Cette substance s'obtient aussi en faisant agir l'hydroxylamine sur une sol. alcaline de la phénylhydrazone. — L'*o*.-anisylhydrazone



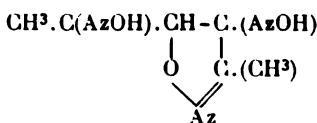
s'obtient en faisant agir le chlorure de diazoanisol sur l'oxime de l'éther acétylacétique. Paillettes orangées, f. à 173° avec décomposition, sol. dans l'alc. et les alcalis. Les ac. pptent de ses sol. alcalines un *anhydride* (C¹⁴H¹²Az²O³)²O analogue à celui mentionné plus haut. F. à 170° avec déc. En traitant l'anisylhydrazone de l'éther acétylacétique par l'hydroxylamine en présence de NaOH diluée les auteurs ont obtenu l'*o*.-anisylhydrazone de l'aldéhyde pyruvique



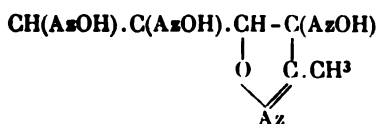
en aiguilles violettes f. à 150°. — L'*o*.-tolylhydrazone de la méthylisoxazolone f. à 154°, le dérivé *para* à 202°; l'*α*-naphtylhydrazone crist. en paillettes rouges f. à 170°, le dér. β f. à 200° et la *p*.-oxyphénylhydrazone crist. en aiguilles rouges f. à 220° avec décomposition violente.

P. FREUNDLER.

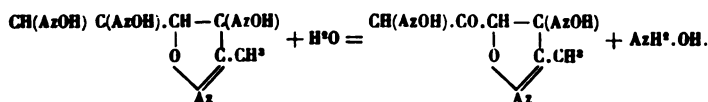
Contribution à l'étude de la méthyl-1-oximidoéthyl-3-isoxazolone-oxime-2; Roland SCHOLL et Moritz BAUMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1292; 14.6.97). — La méthyl-1-oximidoéthyl-3-isoxazolone-oxime-2 (voy. le mém. suiv.)



s'obtient en chauffant à l'ébullition 5 min. des sol. aq. conc. d'isonitroso-acétone (32 gr.) et de chlorhydrate d'hydroxylamine (32 gr.). Après refroidissement, on filtre et on précipite par l'ac. acétique. Poudre brunâtre sol. dans les alcalis et les ac. concentrés, insol. dans les ac. faibles (acétique). HCl conc. à 185°, le dédouble en ac. acétique et AzH^3 . — AzO^3 réag. sur ce corps en présence d'éther en donnant un *dérivé isonitrosé*

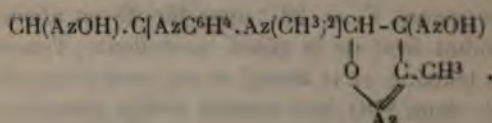


qui crist. en lamelles sol. dans NaOH, H^2O , l'alco. et l'ac. acétique bouil., peu sol. dans H^2O à froid. AzH^3 le transforme en sel d'ammonium (ppté jaune). F. = 221° avec déc. Si on abandonne à lui-même le produit brut de la réact. précédente, l'excès de AzO^3 réagit sur la trioxime en la transf. en un produit liquide, sol. dans l'éther, insol. dans H^2O , qui devient solide lorsqu'on le chauffe quelque temps avec H^2O au réfr. ascendant. Cette nouvelle substance est sol. dans l'acétone bouil. et dans $CHCl^3$; elle crist. en aiguilles f. à 267° avec décomposition et répond à la formule $C^{12}H^{12}Az^4O^7$. C'est l'anhydride d'un composé $C^6H^7Az^3O^4$ qu'on peut retirer des eaux-mères au moyen de l'éther. — Ce dernier s'obtient aussi directement en traitant la dioxime (20 gr.) par une sol. éthérée de AzO^3 (18 gr. dans 300 gr. d'éther). On le sépare ensuite de l'anhydride au moyen de l'eau chaude dans laquelle ce dernier est insol., et on le fait cristalliser dans un mél. de $CHCl^3$ et de ligroïne. Aiguilles blanchâtres f. à 91°, sol. dans les dissolvants organiques, sauf la ligroïne, dans H^2O bouil., les ac. et les alcalis. D'après l'auteur, ce composé dérive de la trioxime par enlèvement d'un résidu (AzOH) et serait une *méthyl-1-oximidoacétyl-3-isoxazonoxime-2*

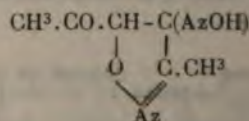


Il ne réduit ni la liqueur de Fehling, ni l'azotate d'Ag ammoniacal. On l'obtient aussi en faisant agir AzO^3H ($d = 1,510$) sur la dioxime $C^6H^7Az^3O^3$. — Les eaux-mères du dérivé précédent traitées par la phénylhydrazine fournissent une *hydrazone*, crist. en paillettes jaunâtres, f. avec déc. vers 80°. insol. dans l'alco. froid. — Dans

toutes ces opérations on peut remplacer AzO^2 par AzO^2H , mais les rendements sont moins bons. — La méthylloximido-acétylisoxazalone-oxime forme des *sels de* $\text{Na C}^6\text{H}^7\text{Az}^3\text{O}^4\text{Na}$ (fines aiguilles) et d'*Ag* $(\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}^3\text{O}^4)^3\text{AgOH}$, aiguilles jaunâtres, sol. dans H^2O bouill., qu'on obtient en traitant l'oxime par Na^2CO^3 et par AgAzO^2 . — Lorsqu'on la traite par le chlorh. d'hydroxylamine en sol. aq. conc. froide, on régénère la trioxime. — Avec la phénylhydrazine en sol. alc., on obtient une *hydrazone* $\text{C}^{12}\text{H}^{13}\text{Az}^5\text{O}^3$ crist. en aiguilles jaunes f. à 234° avec décomposition. — Avec l'aniline en présence d'ac. acétique et avec la diméthyl-*p*-phénylènediamine, on obtient des combinaisons cristallisées. La 1^{re} $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{Az}^4\text{O}^4$, est en tables sol. dans H^2O et dans les diss. organiques bouillants; la 2^e crist. en aiguilles violettes f. avec déc. vers 206° , sol. dans l'alc. bouill. L'auteur lui assigne la formule

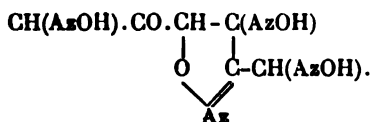


L'act. du *chlorure de diazobenzène* sur une sol. alc. de l'oxime donne naissance à la combinaison $\text{C}^{12}\text{H}^{11}\text{Az}^5\text{O}^4$ qui crist. dans le benzène en aiguilles rougeâtres f. avec décomposition et qui paraît se rapprocher des dérivés formazyliques. En traitant la dioxime $\text{C}^6\text{H}^9\text{Az}^3\text{O}^3$ par AzO^2H fumant ($d=1,510$) à froid, on obtient d'abord l'oxime cétonique qui vient d'être décrite, puis, si on laisse poursuivre la réaction, celle-ci se transforme en trioxime. On peut également employer AzO^2H de $d=1,403$. Si l'on emploie un mélange à volumes égaux d'ac. fumant et d'ac. de $d=1,335$ et en traitant ensuite la masse par H^2O , on obtient d'abord une *méthyl-1-acétyl-3-isoxazalone-oxime-2*

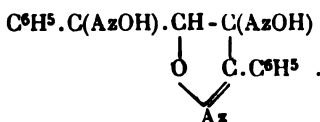


mais celle-ci ne peut être isolée, car elle se transforme rapidement dans la dioxime primitive en présence de l'excès d'hydroxylamine. Si cependant on arrête la réaction après 2 min., en neutralisant par BaCO^3 et qu'on ajoute à la liqueur filtrée de la phénylhydrazine, on obtient l'*hydrazone* correspondante $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{Az}^4\text{O}^2$ qui crist. en aiguilles jaunes f. avec déc. vers 208° . — En traitant la trioxime

$C^6H^3Az^4O^4$ par AzO^3H renfermant des vap. nitreuses, à froid, on obtient une *trioxime isomérique* qui crist. en prismes f., avec déc., à 158° , sol. dans l'acétone, peu sol. dans $CHCl^3$, et à laquelle l'auteur attribue la formule suivante :



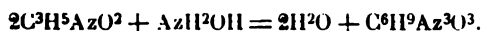
Cette trioxime (oximidométhyl-1-oximidoacétyl-3-isoxazonoxime-2) ne réduit pas AzO^3Ag ammoniacal, ni la liqueur de Fehling, mais elle forme un *sel d'Ag* jaunâtre, très instable. Elle ne se dissout que dans H^2O bouil., l'alc. et l'éther, mais en se décomposant partiellement et fournit une hydrazone jaune. Elle constitue donc le terme ultime de l'action de AzO^3 sur la méthyloximidoéthylisoxazonoxime. — *Phényl-1-oximidobenzyl-3-isoxazonoxime-2*



Ce composé s'obtient en chauffant 3 h. à l'ébullition une sol. aq. de chlorhydrate d'hydroxylamine (20 gr. dans 100 gr. H^2O) avec de l'isonitroso-acétophénone (28 gr.). On ppte ensuite par H^2O et on purifie le produit par les procédés employés pour la méthyloximidoéthylisoxazalone-oxime. — En traitant cette phényloximidobenzylisoxazalone-oxime par AzO^3H conc. froid, on obtient une poudre jaune amorphe qui n'a pas cristallisé. — L'ac. chlorhydrique concentré dédouble la dioxime (48 h. en vase clos à 160°) en ac. benzoïque, AzH^4Cl et chlorhydrate d'hydroxylamine.

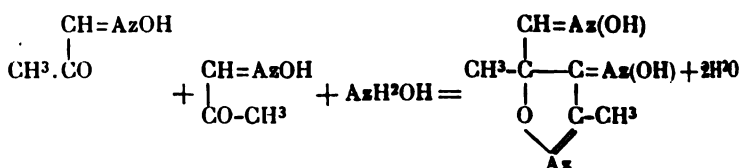
P. FREUNDLER.

Sur une synthèse des dérivés isoxazoliniques à partir des aldéhydes cétones et des isonitrosocétones; Roland SCHOLL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1287; 14.6.97). — L'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'isonitroso-acétone donne naissance à de la méthylglyoxime et à un produit $C^6H^9Az^3O^3$ qui se forme suivant l'équation :

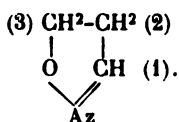


Les autres isonitroso-acétones se comportent d'une façon analogue ;

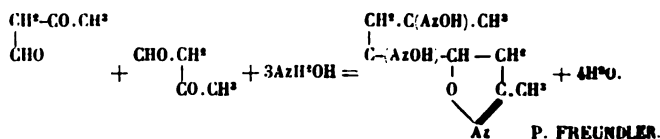
ainsi, on obtient un composé $C^6H^5Az^3O^3$ à partir du glyoxal ou de l'isonitroso-acétophénone. Ces 3 comp. renferment comme partie commune le radical $CHO.CO-$ ou $AzOH=CH.CO-$. Le résidu ($H.CH^3.C^6H^5$) n'intervient pas dans la réaction. D'après l'auteur, la réaction s'effectuerait de la façon suivante :



Le corps ainsi obtenu constitue la *méthyl-1-oximidoéthyl-3-isoxazoline-2* si l'on donne le nom d'*isoxazoline* au noyau.



A partir du glyoxal, de l'isonitrosoacétophénone et des aldéhydes cétoniques 1.2, on obtient des dérivés du même type, substitués en 1 et 3, tandis que les aldéhydes cétoniques 1.3 donnent naissance à des dérivés se rattachant plus directement à l'*isoxazoline*. Dans ce dernier cas, la fermeture du noyau s'effectue entre les atomes de carbone d'une seule molécule d'aldéhyde, par l'intermédiaire du résidu $O-Az=$. C'est le cas de l'aldéhyde acétylacétique (formylacétone)



P. FREUNDLER.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Nouveaux appareils gazométriques; O. BLEIER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1210; 14.6.97). — L'auteur décrit un nouveau perfectionnement de la burette à gaz de Hempel.

A. GUNTZ.

Appareil pour chauffer et agiter en même temps des tubes scellés; Emile FISCHER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1485; 28.6.97). — Une cuve rectangulaire est traversée perpendiculairement à deux de ses faces par un axe horizontal mobile. Sur cet axe sont fixés au moyen d'écrous les tubes scellés. Lorsqu'on communique à cet axe au moyen d'une roue et d'un excentrique un mouvement oscillatoire (de 10 à 15 oscillations par minutes), le contenu des tubes scellés est fortement agité, ce qui facilite beaucoup certaines réactions. Cet appareil est construit par la maison Max Kähler et Martini, à Berlin.

A. GUNTZ.

Nouveau modèle de bruleur Bunsen; H. MARSHAL (*Chem. Ind.*, t. 16, p. 395; 31.5.97). — Le jet d'arrivée du gaz est placé obliquement et latéralement de façon à ne pouvoir être obstrué par les matières qui tombent accidentellement dans le bruleur.

LE CHATELIER.

Appareil pour l'analyse des gaz; J. K. SMITH et J. W. TOWERS (*Chem. Ind.*, t. 16, p. 400-403; 31.5.97). — Modification de l'appareil Orsat.

LE CHATELIER.

Sur un nouvel appareil à purifier les gaz; A. J. J. VANDEVELDE (*Chem. Zeitung*, 1897, t. 21, n° 44). — L'appareil se compose d'un grand flacon de Woulff rempli de substances purifiantes, dans lequel les gaz, et l'air en particulier, entrent à la partie supérieure et diffusent avant de sortir par la partie inférieure. Du flacon, les gaz passent par une colonne à dessécher, remplie de verre pilé imbibé d'acide sulfurique; cet acide est facilement renouvelé par un système de robinets et d'entonnoir à robinet. Voir la figure à l'original.

A. J. J. VANDEVELDE.

Essai de représentation graphique du système périodique des éléments; E. LEW (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 1-12; 11.6.97). — L'auteur montre qu'on peut, avec une assez grande approximation,

représenter les poids at. A par les points d'une spirale d'Archimède $A=r\varphi$ (en coordonnées polaires), où le rayon vecteur r est égal à l'angle φ , par suite à la racine carrée de A). Les vecteurs des éléments qui appartiennent à la même famille naturelle, par ex. Na, Co, Ag, Au, présentent des différences angulaires égales à ω (grandes périodes).

P. TH. MULLER.

Sur la racémie et les tonalités thermiques lors du mélange des liquides; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 485; 22.3.97).

— L'auteur pense qu'il a réellement obtenu une conicine racémique *liquide*, car le mélange de la d.-conicine avec la l.-conicine produit un *abaissement* de tempér. notable. En ajoutant la d.-conicine à un mélange de divers corps ayant même densité qu'elle, on n'observe que des élévations de température.

P. TH. MULLER.

Influence de la pression sur la vitesse de réaction dans les systèmes liquides homogènes; A. BOGOJAWLENSKI et G. TAMMANN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 13-23; 11.6.97). — La catalyse de l'acétate de méthyle (0,2 mol. par litre, temp. de 30°,5) par HCl (0,2 mol. par litre) est augmentée de 21 0/0 quand on passe de la pression de 1 atm. à celle de 500 atm. Dans les mêmes conditions, l'augmentation pour l'acide acétique (0,17 mol. par litre) est de 35 0/0. Ceci est en rapport avec le coef. d'ionisation qui augmente avec la pression, plus vite pour les acides faibles que pour les acides forts. Même résultat pour la saponification de l'acétate de méthyle par l'ammoniaque. L'ionisation de l'ac. acétique serait doublée par une pression de 5,000 atm., celle de l'ammoniaque le serait sous une pression de 2,000 atm.

P. TH. MULLER.

Détermination des pressions osmotiques par des mesures de tensions de vapeur; A. A. NOYES et Ch. G. ABBOT (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 51-77; 11.6.97). — Les auteurs déterminent la formule *rigoureuse* qui relie la pression osmotique d'une solution à sa tension de vapeur, ainsi qu'à la tension de vapeur, au volume molécul. de la vapeur, à la densité, au poids mol. et au coef. de compressibilité du dissolvant. Le terme relatif à la compressibilité disparaît dans la pratique. La formule a été appliquée aux solutions de naphthalène et d'azobenzène dans l'éther, à la température de 12°,9. On a pu vérifier jusqu'à des concentrations notables la loi de van t'Hoff sur l'égalité des pressions osmotique et gazeuse.

P. TH. MULLER.

Conductibilité électrique de mélanges d'eau et d'acides organiques ; W. C. D. WHETHAM (*Phil. Mag.*, t. 44, p. 1 à 9 ; 1.7.97). — Les mélanges d'eau avec les acides formique, acétique, trichloracétique présentent une conductibilité électrique supérieure à celles de l'eau et de l'acide prises isolément. Cette conductibilité passe par un maximum dont la valeur exprimée en unités C, G, S, est donnée dans le tableau suivant.

Acide.....	CH_2O_2	$\text{C}^2\text{H}_4\text{O}_2$	$\text{C}^2\text{Cl}_3\text{HO}_2$
Poids d'eau 0/0 de mélange....	69	81	73
Conductibilité électrique.....	10.1×10^{12}	17×10^{13}	32×10^{11}

De la comparaison des résultats de ses expériences avec les mesures d'abaissement des points de congélation, l'auteur conclut que dans ces dissolutions l'eau n'est pas dissociée en ses ions et que par suite les accroissements de conductibilité observés ne sont pas explicables.

LE CHATELIER.

Conductibilité électrique des solutions d'acide formique et d'eau ; V. NOVAK (*Phil. Mag.*, t. 44, p. 9 à 20 ; 1.7.97). — Ce travail fait à la demande de M. D. Whetham est le développement des recherches de cet auteur sur la conductibilité des solutions aqueuses d'acide formique. Des expériences nombreuses ont été faites à des températures différentes.

LE CHATELIER.

Détermination de l'affinité et des chaleurs de dissociation de quelques acides ; BAUR (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 409-416 ; 23.7.97). — L'auteur détermine la cond. électrique des dissolutions aqueuses de la nitro-urée, de la nitro-uréthane et de l'amidotétrazol entre les tempér. de 0° et de 40°. La constante de la dissociation croît notablement, à mesure que la tempér. s'élève (du simple au double et au triple de sa valeur à zéro). La chaleur de dissociation, calculée d'après la formule de van t'Hoff, diminue par l'augmentation de température.

P. TH. MULLER.

Sur l'explication des divergences des vitesses de réactions dans les solutions ; E. COHEN (*Zeit. phys. Ch.* t. 23, p. 412-448 23.7.97). — La constante de la vitesse d'inversion du sucre de canne sous l'action des acides dépend de la concentration du sucre, même quand le titre de l'acide ne varie pas. L'auteur attribue cette divergence au volume propre du sucre dissous. En tenant compte de ce volume, ainsi que v. d. Waals l'avait fait pour les corps gazeux, on arrive à divers résultats complètement d'accord avec l'expérience.

P. TH. MULLER.

Recherches cryoscopiques sur les amides des acides (d'après des essais de J. Pelzer); K. AUWERS (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 449-468; 23.7.97). — Travail qui fait suite à celui déjà publié sur les phénols (*Bull.*, t. 16, p. 324). On a pris, comme dissolvant la naphthaline, et on représente les résultats en mettant en abscisses les centièmes de mol.-gr. dissoute dans 100 gr. de dissolvant et en ordonnées les pourcentages des divergences rapportées au poids mol. théorique. Les règles et les anomalies sont les mêmes que pour les phénols, mais il n'est pas possible de tirer des conclusions rigoureuses, quant à la constitution des amides dissous. Les expériences semblent indiquer l'absence du groupe *hydroxyle* dans les anilides des acides.

P. TH. MULLER.

Conductibilité calorifique et migration des ions; G. BREDIG (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 545-546; 23.7.97). — Si l'on calcule les cond. calorifiques des solutions salines équivalentes, d'après certaines données de Jäger (*Acad. de Vienne*, 1890, t. 99, p. 245), on constate que cette propriété est additive comme la cond. électrique des mêmes solutions. L'auteur, qui continue ses recherches, indique une certaine analogie entre les nombres de transport dus aux différences de potentiel et les changements de concentration provoqués par des différences de température.

P. TH. MULLER.

Variation avec la température de la vitesse de transport du cadmium en solution aqueuse; V. GORDON (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 469-482; 23.7.97). — On a déterminé expérimentalement les nombres de transport du cadmium dans le sulfate, le bromure et l'iodure en solutions concentrées, entre les températures de 70 et 80°. Ces nombres sont dans chaque cas sensiblement constants. Le procédé ne permet donc pas de décider si les complexes mol. qui existent dans les solutions concentrées des sels de Cd vont en augmentant ou en diminuant avec la température.

P. TH. MULLER.

Tension superficielle de l'eau et des solutions diluées; E. DORSEY (*Phil. Mag.*, t. 44, p. 134 à 136; 1.7.97). — Les observations ont été faites par la méthode ondulatoire de lord Rayleigh. Les mesures étaient concordantes à 1/500 de la valeur moyenne.

La tension superficielle de l'eau à 0° a été trouvée de 75.98 dynes par cm^2 , chiffre concordant avec celui de M. Sentis, obtenu par une méthode de gouttes, 76.09 dynes.

Pour les solutions salines diluées renfermant de 0,05 à 1 molé-

cale de sel par litre, la tension superficielle varie avec la concentration à une température donnée suivant la formule :

$$T_{\text{solution}} - T_{\text{eau}} = K.C,$$

c, Nombre de molécules grammes par litre ;

k, Constante ayant les valeurs suivantes :

NaCl.	Cl.	$\frac{1}{2}\text{Na}^2\text{CO}^3$.	$\frac{1}{4}\text{K}^2\text{CO}^3$.	ZnSO ⁴ .
1.53	2.23	2	1.77	1.86

LE CHATELIER.

Sur les transpositions moléculaires des oximes sous l'influence de certains sels métalliques; William J. COMSTOCK (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 485 ; 13.6.97). — L'isomérisation des oximes s'effectue facilement sous l'influence de certains sels métalliques tels que Cu^2Cl^2 , SbCl^3 , etc. ; en général, il se dépose une combinaison mol. crist. de l'oxime isomérique et du sel. La réaction n'est jamais quantitative, car une partie de l'oxime est dédoublée en hydroxylamine et en cétone ou en aldéhyde. CuCl^2 provoque la même réaction, mais il y a réduction simultanée. — *Benzaldoxime*. Cu^2Cl^2 se dissout dans une sol. d'antibenzaldoxime dans le toluène ; en ajoutant de la ligroïne on ppte la combinaison $(\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}=\text{AzOH})^2\text{CuCl}$ sous forme d'aiguilles incolores qui brunissent à l'air. En décomp. ce sel double par NaOH, on obtient de la benzaldoxime. On prépare la même substance en mélangeant des sol. de l'oxime et de CuCl^2 dans l'alc. ou dans HCl froid ; si l'on chauffe la sol. benzénique du sel double, on obtient de la benzamide. — Cu^2Br^2 agit comme Cu^2Cl^2 . — L'oxime de l'aldéhyde cinnamique donne ainsi un produit d'addition avec Cu^2Br^2 qui crist. dans le toluène en aiguilles jaunes. — Avec l'oxime *œnanthylrique* et Cu^2Br^2 , on obtient des prismes transparents. — La combinaison d'acétoxime et de Cu^2Cl^2 $(\text{C}^3\text{H}^6\text{AzOH})^2\text{CuCl}$, se prépare par union directe des composants ; elle crist. en prismes monocliniques qui jaunissent à l'air, qui f. à 90-96°, et qui se décomposent > 100° en donnant de l'acétamide. — La combinaison $(\text{C}^3\text{H}^6\text{AzOH})^2\text{CuBr}$ est moins sol. dans H^2O . F. 121-122° ; lames hexagonales qui se transforment en acétamide lorsqu'on les chauffe avec du toluène. — La combinaison d'acétophénone-oxime et de Cu^2Cl^2 crist. en lamelles incolores ; celle de la benzophénone-oxime $[(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C}.\text{AzOH}]^2.\text{CuCl}$, se prépare en chauffant à 60° une sol. de l'oxime avec Cu^2Cl^2 dans l'alc. méthylique additionné de quelques gouttes de HCl ; lamelles jaunes ou prismes doués d'un éclat adamantin. — La benzophé-

none-oxime se dissout dans SbCl_3 chauffé au-dessus de son point de f. avec dégagement de chaleur. Le produit de la réaction est de la benzanilide. Si on ajoute l'oxime par portions considérables, il peut y avoir explosion.

P. FREUNDLER.

Thermochimie de l'hydrolyse des carbohydrates; H. BROWN et S. PICKERING (*Chem. Soc.*, t. 72, p. 783; 7.97). — La quant. de chal. lib. ou abs. dans l'hydrolyse des carbohydrates a été jusqu'ici déterminée en calculant la différence entre la chaleur de combustion de « l'hydrolyte » et celle de ses produits. Les auteurs ont voulu faire des estimations directes en choisissant des actions hydrolytiques rapides et dont les produits soient nettement connus.

I. *Hydrolyse de l'amidon par la diastase animale et végétale.* — Les agents d'hydrolyse employés sont : 1° l'extrait de malt; 2° une sol. de « taka-diastase »; 3° de la salive diluée; 4° une sol. de pancréatine. Dans le premier cas, on constate que la chaleur libérée est sensibl. prop. au travail hydrol., ou encore, à la quant. d' H_2O fixée. Elle est indépendante du degré de complexité des amidons.

La moyenne de 5 détermin. est $+2^{\text{cal}},6$ par gr. de corps transformé. — Lorsqu'on emploie la pancréatine, cette moyenne tombe à $+1,79$. Cette différence ne peut s'expliquer, ni par l'intervention de la masse — infime — des ferments, ni par une série de combinaisons et décompos. success. entre les ferments et l'hydrolyte, puisque ces actions s'équilibreraient thermiquement. Il faut donc admettre que le mécanisme de la transf. n'est pas le même dans les deux cas, ou bien que les produits finals sont différents. La salive et la « taka-diastase » ont donné de mauvais résultats. La première agit trop lentement; la seconde fournit de la dextrose, dont la formation, probablement endothermique, vient troubler les résultats.

II. *Hydrolyse du sucre de canne par l'invertase.* — La moyenne de deux exp. est de $41^{\text{cal}},21$ par gr. de sucre de canne interverti. — La quant. de mat. intervertie est très sensibl. prop. au temps.

H. COPAUX.

Sur l'influence des réactifs chimiques et de la lumière sur la germination des graines (note préliminaire); A. J. J. VANDELDE (*Bot. Centralbl.*, 1897, t. 69, n° 11). — Les expériences entreprises sur ce sujet ont paru très insuffisantes à l'auteur; en effet, les physiologistes se contentent d'opérer sur 100 graines,

alors que les recherches de Holleman, Rodewald et Kaptein prouvent que ce nombre est beaucoup trop restreint pour permettre d'en tirer une conclusion définitive. Partant de ce principe, l'auteur a mis en expérience 600 et 800 graines et est arrivé aux résultats suivants : la lumière n'exerce pas d'action dans les premiers stades de la germination ; les solutions des substances chimiques étudiées [KCl , K^2SO^4 , KAzO^3 , KClO^3 , KClO^4 , K^2CrO^4 , $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$, NaCl , Na^2SO^4 , NaAzO^3 , NH^4Cl , $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$, AzH^4AzO^3 , CaCl^2 , $\text{Ca}(\text{AzO}^3)^2$, BaCl^2 , $\text{Ba}(\text{AzO}^3)^2$, SrCl^2 , $\text{Sr}(\text{AzO}^3)^2$, CuSO^4 , FeSO^4] et employées à diverses concentrations diminuent à la fois le pouvoir germinatif et l'énergie germinative. Ce dernier facteur a été déterminé au moyen des courbes de *Galton*. Le pouvoir germinatif diminue avec la concentration des dissolutions jusqu'à une certaine limite pour augmenter ensuite à mesure qu'on se rapproche de la saturation. Les nitrates se sont montrés plus nuisibles, les sulfates moins que les chlorures correspondants. Les sels de Ba et de Sr diminuent moins le pouvoir germinatif que ceux de Ca. Les chromates, dichromates, ainsi que les sels de cuivre et de fer sont très vénéneux.

A. J. J. VANDELDE.

Sur l'existence de dérivés cycliques avec liaison en position para ; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1586 ; 12.7.97). — L'auteur refuse d'admettre pour des raisons d'ordre stéréochimique l'existence de dérivés cycliques renfermant une liaison en position para.

P. FREUNDLER.

Sur l'« activité » de l'oxygène et la formation des peroxydes ; C. ANGLER et W. WILD (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1669 ; 12.6.97). — Un certain nombre de travaux récents ont montré que dans beaucoup de cas, lorsqu'un corps est oxydé par l'oxygène de l'air, certains corps mélangés inoxydables dans ces conditions par O libre, sont cependant oxydés énergiquement ; par exemple l'oxydation de Zn en présence de l'eau peut donner H^2O^2 .

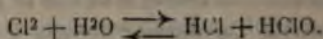
Van t'Hoff et Jorissen ont cherché à montrer que dans l'oxydation lente d'une substance, il se formait autant d'oxygène actif qu'il y en avait d'employé dans l'oxydation. Les auteurs ont cherché à prouver que dans ces phénomènes d'oxydation par entraînement il y avait toujours absorption de la molécule O^2 par suite de la

formation intermédiaire de composés du type $\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \\ | \\ \text{R}-\text{O} \end{array}$ ou $\text{R} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ et

que ces substances comme H^2O^2 peuvent céder facilement un atome d'oxygène en se transformant en oxyde moins oxygéné.

L'étude de l'absorption de O par la triéthylphosphine, l'oxydation de l'aldéhyde, la formation du peroxyde de benzoïle semblent montrer la formation de ces composés intermédiaires. A. GUNTZ.

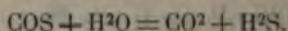
Sur la dissociation de l'hydrate de chlore en solution aqueuse à zéro (Note préliminaire); A. A. JAKOWKIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 518 à 521; 22.3.97). — La conductibilité des solutions diluées d'eau de chlore à 0°, permet de conclure que la dissociation de l'hydrate est représentée par le schéma



L'étude du coef. de partage du chlore entre l'eau et le tétrachlorure de carbone confirme cette manière de voir qui se trouve absolument d'accord avec la théorie de la dissociation électrolytique.

P. TH. MULLER.

Sur la vitesse de décomposition hydrolytique de l'oxysulfure de carbone; G. BUCHBOCK (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 123 à 156; 11.6.97). — L'oxysulfure de carbone COS est décomposé lentement par l'eau, suivant l'équation :



On peut suivre la vitesse de la réaction en dosant de temps à autre H₂S par une solution d'iode. La décomposition est régie par une équation de premier ordre. En ajoutant des acides de concentrations diverses on constate que les ions H ralentissent la marche de la décomposition, mais leur action ne paraît pas être plus spécifique que celles des autres ions, positifs ou négatifs. Il est probable que le sulfure de carbonyle prend dans l'eau la forme hydratée $\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, analogue à celle de l'acide carbonique dissous

$\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$. — La constante de la vitesse de réaction augmente rapidement avec la température; les variations sont exactement représentées par la formule bien connue de van t'Hoff.

P. TH. MULLER.

Sur le monoséléniure d'arsenic et la densité de vapeur du sélénium; Emerich SZARVAZI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 4244; 14.6.97). — La densité de vapeur de Se prise par la méthode de Victor Meyer s'est montrée sensiblement constante entre 900 et 1165° et correspond à la molécule Se² formée de deux atomes, ce qui con-

redit les expériences de Deville et Troost. Des nombres trouvés on peut déduire que la densité de vapeur du sélénure d'arsenic correspond entre 950 et 1050° à l'existence du composé As^3Se au-dessous de 950° la molécule est plus condensée As^4Se^2 ; au-dessus de 1050° As^3Se se dissocie en $\text{As} + \text{Se}$.

As^3Se employé se prépare en fondant en proportions convenables $\text{As} + \text{Se}$, puis purifiant par sublimation le produit obtenu.

A. GUNTZ.

Sur le chlorure d'azote ; W. HENTSCHEL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1434 ; 28.6.97). — L'auteur a reconnu que la dilution de AzCl^3 par différents solvants, comme C^6H^6 , CCl^4 , CHCl^3 , CS^2 en diminue l'explosibilité d'une façon remarquable. Ainsi, une solution de AzCl^3 à 10 0/0 dans CS^2 , traitée par P, se décompose avec effervescence au lieu de faire explosion. Ces solutions de AzCl^3 sont réfringentes, colorées en jaune de soufre ; elles se conservent des semaines sans altération à l'obscurité ou à une faible lumière diffuse, mais se décomposent rapidement à la lumière solaire. La vitesse de décomposition est fonction de la nature du solvant. Préparé par la méthode de Balard (action de Cl^2O sur AzH^4Cl), le chlorure d'azote semble contenir plus de trois atomes de Cl et semble être un mélange de AzCl^3 avec des combinaisons moins riches en Cl.

A. GUNTZ.

Solubilité de la chaux en présence des chlorures de potassium et de sodium ; G.-L. CABAT (*Chem. Ind.*, t. 16, p. 417-419 ; 31.5.97). — La solubilité de CaO , H^2O dans les solutions froides et bouillantes du chlorure de sodium passe par un maximum pour une teneur en NaCl voisine de 100 grammes par litre :

	$t = 15^\circ$.				$t = 99^\circ$.			
Poids de NaCl par litre..	0	100	180	320	0	100	180	320
Poids de CaO par litre...	1,3	1,8	1,5	0,9	0,63	1,1	0,85	0,6

Avec KCl les résultats sont de tout point semblables.

LE CHATELIER.

Fabrication et usages industriels des persulfates ; H. MARSHAL (*Chem. Ind.*, t. 16, p. 196-399 ; 31.5.97). — Le persulfate d'ammonium se prépare facilement par l'électrolyse du sulfate d'ammoniaque en présence d'un excès d'acide sulfurique à condition de s'astreindre aux conditions suivantes : Basse température voisine de 0° ; grande intensité de courant sur l'anode (100 ampères

par décimètre carré); calcination fréquente de l'anode en platine pour lui rendre son activité première.

Les persulfates sont généralement très solubles dans l'eau et l'alcool, sauf le sel de K, dont la solubilité dans l'eau n'est que de 1,8 0/0. Celle du sel de AzH^4 est de 58 0/0. Les sels alcalino-terreux, très solubles, cristallisent par évap. avec 4 mol. d' H_2O . Ces cristaux sont sol. dans l'alcool, mais la dissol. dans les cas de Ba et Sr laisse déposer un monohydrate complètement insoluble dans l'alcool.

Le persulfate de Pb également sol. dans l'eau se décompose rapidement en SO_4H^2 , SO_4Pb et O, sans qu'il apparaisse à aucun moment de PbO^2 . La formation passagère de ce sel ne doit donc jouer aucun rôle dans le fonctionnement des accumulateurs.

Les persulfates cristallisés sont indéfiniment stables à la température ordinaire; en dissolution ils s'altèrent lentement.

Ils donnent lieu à de nombreuses réactions d'oxydation, même en liqueur neutre et alcaline. En liqueur neutre tous les métaux, sauf l'or et ceux de la famille du platine sont plus ou moins rapidement transformés en sulfate; ultérieurement il se forme un précipité de peroxyde avec Mn, Ag, Co. Les sels de Pb et Ni donnent le précipité de peroxyde après addition d'alcalis.

Dans l'attaque des fontes et aciers le C est mis en liberté, ce qui pourra sans doute donner un procédé convenable de dosage de ce corps.

Les iodures mettent en liberté I; les hyposulfites sont transformés en tétrathionates; les sels ferreux en sels ferriques. Cette réaction est utilisée pour le dosage des persulfates avec retour par MnO^4K .

Le persulfate d'ammonium est principalement fabriqué à Nyon, en Suisse, par le Dr Churchod. Le prix de vente est actuellement inférieur à 10 francs le kilog.

LE CHATELIER.

Sur la solubilité de quelques sels très solubles dans l'eau; F. MYLUIS et R. FUNK (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1716; 12.7.97). — Les auteurs ont étudié la solubilité d'un grand nombre de sels dans l'eau et ont montré que la solubilité dépendait de la constitution de la molécule; que par exemple les deux iodates $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ n'ont pas la même solubilité et qu'à 60° celles-ci diffèrent de près de 50 0/0.

A. GUNTZ.

Iodure double de potassium et de plomb; J. M. TALMADGE (*Phys. Chem.*, t. 4, p. 492-498; 1.5.97). — L'auteur pense que

l'étude de M. Schreimmakers sur la décomposition par l'eau de l'iode double de plomb et de potassium aurait besoin d'être complétée en quelques points. Il a particulièrement étudié l'addition de petites quantités d'eau à des dissolutions de ce sel dont la composition correspond à différents cas particuliers d'équilibre. Les conclusions de cette étude sont seules indiquées sans être appuyées sur aucun résultat expérimental.

LE CHATELIER.

Pierre artificielle résistant aux alcalis, sulfures alcalins en fusion et à l'acide chlorhydrique ; W. HEMPEL et W. SEZINSKI (Thouv. Ind., t. 2, p. 148). — Pour imiter la stéatite qui est de toutes les pierres naturelles celle qui résiste le mieux aux alcalis en fusion, les auteurs recommandent l'un des mélanges suivants :

Argile pure	58	58
Magnésie calcaire.....	42	"
Dalomie naturelle.....	"	42

LE CHATELIER.

Sur la teneur en CO_2 de l'atmosphère ; Williams CARLETON (D. ch. G., t. 30, p. 1450 ; 28.6.97). — D'après Reiset, Muntz et Aubin, la teneur en CO_2 de l'atmosphère ne subit que de très petites variations au plus de 3/100000 de CO_2 . Ces résultats ont été contestés par Angus, Smith, Spring, etc. L'auteur a entrepris quelques expériences pour contrôler ces résultats contradictoires ; il a trouvé des valeurs de CO_2 variant de 2,16 à 6,22 pour 10000 vol. d'air.

A. GUNTZ.

Procédés de séparation de l'étain, de l'arsenic et de l'antimoine ; W. DANCER (Chem. Ind., t. 16, p. 403-405 ; 31.5.97). —

La séparation indiquée utilise l'action de l'eau de chaux sur les sulfures de ces trois métaux. Ceux de Sb et As se dissolvent à l'état de sulfosels, celui d'étain donne une combinaison blanche insoluble. On obtient ainsi une séparation complète de Sb et Sn, mais une partie de As se reprécipite avec Sn à l'état d'arséniate et arsenite de Ca.

LE CHATELIER.

Sur la séparation quantitative de As et Sb ; Oscar PILOTY et Alfred STOCK (D. ch. G., t. 30, p. 1649 ; 12.7.97). — La méthode repose sur le fait suivant : si l'on dissout dans une solution concentrée d'HCl le mélange des sels de Sb et As et qu'on fasse passer dans cette solution bouillante un courant de gaz $\text{HCl} + \text{H}_2\text{S}$

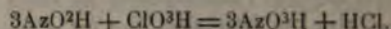
on constate que As se volatilise seul à l'état de AsCl_3 , qu'on peut condenser dans l'eau puis transformer en As_2S_5 qu'on pèse: SbCl_3 reste dans le ballon où l'on fait la dissolution. Les analyses citées à l'appui de la méthode sont très bonnes.

A. GUNTZ.

Dosage volumétrique du zinc ; E.-G. BALLARD (*Chem. Ind.*, t. 16, p. 399-400; 31.5.97). — Pour reconnaître la fin de la précipitation du zinc en sol. ammoniacale par une solution titrée de sulfure alcalin, l'auteur recommande d'employer une lame d'argent poli, sur laquelle on dépose une goutte de la solution tenant ZnS en suspension. Il est préférable de faire la précipitation à l'ébullition. On laisse séjourner chaque goutte vingt secondes sur l'argent, on l'enlève avec un fragment de papier filtré et on observe la tache en lumière diffuse. On peut déceler ainsi une partie de NaS dans 20000 p. d'eau.

LE CHATELIER.

Détermination quantitative des nitrites et de l'acide hypoazotique ; B. GRUTZNER (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 241. — L'auteur utilise la réaction de Toussaint (*Ann. de Pharm.*, 1896, p. 415), c.-à-d. la réduction de ClO^4K par l'ac. nitreux en présence d'un sel d'Ag, après acidulation par l'ac. AzO^3H :



Elle est quantitative et n'exige que quelques minutes. L'opération se fait en présence d'un excès d'Ag ; après précipitation du AgCl par HCl mis en liberté, on titre volumétriquement l'Ag en excès, soit par une solution au 1/10 de NaCl , soit par la méthode de Volhard. Quand le nitrite contient un chlorure, on commence par faire un dosage volumétrique de celui-ci. La même méthode s'applique au dosage de Az^2O^4 dans AzO^3H fumant, Az^2O^4 se décomposant par l'eau suivant l'équation $\text{Az}^2\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O} = \text{AzO}^3\text{H} + \text{AzO}^2\text{H}$, on est ramené à doser AzO^2H . Les dosages doivent être faits en liqueur très étendue.

C. MATIGNON.

Sur une méthode simple d'analyse quantitative au moyen du téléphone ; Hugo ERDMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1175; 14.6.97). — La méthode se réduit en principe à la mesure de la conductibilité électrique de la solution à analyser par la méthode du téléphone. Connaissant en effet la conductibilité électrique de deux solutions moyennement concentrées et la conductibilité de leur mélange, on peut facilement calculer cette proportion en admettant la loi de Bouty ou « loi des équivalents ».

Le mode opératoire indiqué évite les corrections de température. C'est ainsi qu'un mélange de KBr + KCl analysé par cette méthode a donné KBr théorique 50 0/0, trouvé 50.81. A. GUNTZ.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les isothermes de l'isopentane; J. ROSE-IMUS (*Phil. Mag.*, t. 46, p. 76 à 82; 1.7.97). — Essais des diverses formules empiriques pour représenter les résultats d'expériences du professeur Sidney-Young. LE CHATELIER.

Essai de détermination des relations adiabatiques de l'oxyde d'éthyle; E. P. PERMAN, W. RAMSAY et J. ROSE-INNES (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 385-408; 23.7.97). — On détermine par la méthode de Kundt la vitesse du son dans la vapeur d'éther dans diverses conditions de tempér., de pression et de volume. Les résultats sont soumis à une discussion mathématique et représentés par des courbes et par des formules approchées. L'élasticité adiabatique de la vapeur d'éther est une fonction sensiblement linéaire de la température. Il en est de même pour l'éther liquide.

P. TH MULLER.

Sur la préparation du zinc-éthyle; Arthur LACHMAN (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 410; 10.5.97). — Les auteurs préparent le zinc-éthyle en remplaçant le couple ZnCu de Gladstone et Tribe par un couple préparé en chauffant au rouge sombre dans un courant d'H un mélange intime de poudre de zinc (100 gr.) et de CuO (12 gr.). On fait agir ce couple sur son poids d'iodure d'éthyle et l'on obtient 70-90 0/0 de zinc-éthyle. — Le bromure d'éthyle ne peut être substitué à l'iodure, mais on peut préparer par le même procédé le zinc-méthyle.

P. FREUNDLER.

Sur le poids moléculaire du ferrocyanure d'éthyle; G. BUCH-BOCK (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 157-158; 11.6.97). — Le poids mol. du ferrocyanure d'éthyle dans l'eau, déterminé par la cryoscopie, correspond à la formule simple $(C^2H^5)_4Fe(CAz)^6$. L'auteur croit pouvoir conclure de ce fait que le fer est le bivalent dans cette combinaison et que, par suite, tous les sels ferreux possèdent une formule simple.

P. TH. MULLER.

Contribution à l'étude de l'acide α -sulfo-caproïque normal et de ses sels; BÉLA von BITTO (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1642; 12.7.97). — L'éther α -sulfo-caproïque normal $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CO}_2\text{H}$ s'obtient en chauffant l'éther bromocaproïque avec 2,5 mol. $\text{SO}_3(\text{AzH}_4)\text{H}$, au réfrigérant ascendant pendant 20 h. On traite ensuite par PbO et on décompose le sel de Pb par H_2S . Rendement 53 0/0. L'ac. sulfo-caproïque crist. difficilement avec H_2O ; il est hygroscopique et se dissout dans H_2O et l'alcool, mais non dans l'éther. Il se décompose à 100-110°. Le sel ac. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SO}_3\cdot\text{AzH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ crist. dans H_2O en paillettes hygroscopiques. Le sel neutre ne paraît pas susceptible d'existence. — Le sel de Ca, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{Ca} + 1,5\text{H}_2\text{O}$, crist. en tables rhombiques sol. dans H_2O et l'alc., qui perdent H_2O à 140°. 1 p. de sel se dissout dans 7,1 p. H_2O à 22°. — Le sel de Sr $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{Sr} + 1/2\text{H}_2\text{O}$ est sol. dans H_2O et ins. dans l'alc.; paillettes f. > 200°. — Le sel de Ba, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ est peu sol. dans H_2O et crist. en aiguilles qui deviennent anhydres vers 180°. 1 p. de sel se dissout dans 47,6 p. H_2O à 21°. — Le sel de Zn $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ est hygroscopique; il est sol. dans H_2O et devient anhydre vers 180-200°. 1 p. de sel se dissout dans 2,3 p. H_2O à 24°. — Le sel de Cd $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{Cd} + \text{H}_2\text{O}$ est très sol. dans H_2O et l'alc.; masse blanche hygroscopique sol. dans 1,2 p. H_2O à 20°. — Le sel d'Ag, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{Ag}^2$ crist. en paillettes hygroscopiques, sol. dans H_2O , peu stables à la lumière, et qui se décomposent > 100°.

P. FREUNDLER.

Sur les benzylimides de l'acide malique; A. LADENBURG et W. HERZ (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1582; 12.7.97). — D'après M. Giustiniani (*Gazz. chim. ital.*, t. 23, p. 168), on obtiendrait deux imides de l'ac. malique actif en soumettant le malate ac. de benzylamine à l'action d'un courant de CO_2 à 200-210°. L'imide α f. à 110°, est peu sol. dans H_2O et possède un faible p. rot. — L'imide β f. à 102°, elle est sol. dans H_2O et sa sol. alc. saturée donne une déviation $\alpha = 0,56$. — En recrist. plusieurs fois les 2 imides, les auteurs ont trouvé que le dérivé β conserve les mêmes constantes physiques, tandis que l'imide α se dédouble peu à peu en imide β restant dans les eaux-mères et imide inactive moins soluble. C'est donc un mélange et non pas un isomère.

P. FREUNDLER.

Sur la racémisation du malate acide d'ammonium; B. Frank KENRICK (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1749; 26.7.97). — Lorsqu'on chauffe vers 70-75° le malate acide d' AzH_4 (prismes monocliniques), on observe une fusion partielle, et les cristaux prennent la forme rhombique particulière au sel actif. Le racémique se dédouble

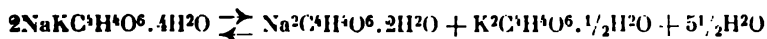
donc à une température assez élevée, et ce dédoublement coïncide avec une variation de solubilité et des propr. thermiques.

P. FREUNDLER.

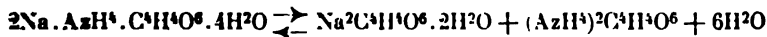
Sur un nouveau mode de préparation de l'acide tartrique indédoubleable et sur ses imides; G. MEISSNER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1574; 12.7.97). — L'auteur obtient de l'ac. tartrique indédoubleable en chauffant l'ac. droit avec 12 mol. de KOH ou mieux NaOH à 50 0/0 à l'ébullition. Il se forme en même temps de grandes quantités d'ac. racémique. — Ce procédé donne de mauvais rendements. Il est préférable d'appliquer la méthode de M. Jungfleisch, en évitant de chauffer $> 165^{\circ}$. — Pour préparer les imides substituées, on a chauffé à 160° les sels acides de l'ac. indédoubleable. Ceux-ci sont sirupeux, sauf celui de benzylamine. — Les sels de méthylamine et d'éthylamine se décomposent vers 150° , mais on n'obtient que les imides de l'ac. racémique. — Le sel ac. de propylamine ne perd pas H_2O à 160° ; si on le chauffe à 125° 4 h. avec $ZnCl_2$, le résidu paraît renfermer la propylimide incristallisable. — Le sel ac. de benzylamine $CO_2H.(CHOH)_2.CO_2H.C_6H_5.AzH_2$ crist. dans l'alcool en paillettes blanches hygroscopiques f. à 160° . Il perd H_2O vers 165° en donnant un mélange d'imide racémique f. à 167° (aiguilles brillantes), et d'imide indédoubleable, plus soluble, qui crist. dans H_2O en paillettes f. vers 126° . Si l'on opère $> 165^{\circ}$, on obtient surtout du composé racémique.

P. FREUNDLER.

Dédoublement du sel de Seignette et du dérivé ammonié correspondant; J. Docters van LEEUVEN (*Zeit phys. Ch.*, t. 23, p. 33-55; 11.6.97). — Le sel de Seignette se dédouble à la tempér. de 55° en les deux tartrates, suivant l'équation :



les tartrates restent partiellement dissous dans la solution saturée. Une solution de sel de Seignette (non sursaturée) étant évaporée au-dessous de 40° , laisse déposer des cristaux purs de sel de Seignette; entre 40 et 55° un mélange de sel de Seignette et de tartrate de soude; au-dessous de 55° , le mélange des tartrates de soude et de potasse. — Le tartrate double de soude et d'ammon. se dédouble de la même manière, entre 58 et 59° :



le tartrate d'ammoniaque reste dissous.

Les points de transformation ont été déterminés dans les deux cas par la méthode dilatométrique; pour le sel d'ammon. on a em-

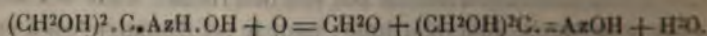
ployé, en outre le procédé tensimétrique (au point de transition, les tensions de vapeur des solutions saturées du mélange et du sel pur deviennent égales).

On a constaté une bonne concordance entre la chaleur de formation du sel de Seignette aux dépens des deux tartrales, nombre déduit de ses tensions de dissociations et le nombre calculé à l'aide des données thermochimiques de M. Berthelot.

P. TH. MULLER.

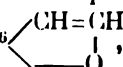
Sur la réduction de la nitro-isobutylglycérine tertiaire et sur l'oxime de la dioxyacétone; Oskar PILOTY et Otto RUFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1656; 12.7.97). — En faisant agir l'hydroxylamine sur les iodures tertiaires des carbures gras, on obtient les carbinols correspondants, et un *sel basique d'hydroxylamine* $(\text{AzH}^2\text{OH})^3.\text{HI}$, qui crist. en paillettes blanches f. à 104° , sol. dans l'alc. — En réduisant la nitroisobutylglycérine $(\text{CH}^2\text{OH})^3.\text{CAzO}^2$ (Henry, *C. R.*, t. 121, p. 210) par NaHg à 2,5 0/0 en présence de $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^3$, pour éviter la présence de NaOH , on obtient l'*hydroxylamine substituée* $(\text{CH}^2\text{OH})^3.\text{C.AzH}(\text{OH})$, qui crist. dans l'alcool en tables f. à 140° , sol. dans H^2O et l'alc., ins. dans l'éther. Ce corps est fortement alcalin au tournesol, au curcuma et à la phthaléine, ppte les sels métalliques et réduit la liqueur de Fehling. Coloration bleue avec $\text{C}^6\text{H}^5.\text{SO}^2\text{Cl}$, brune avec FeCl^3 .

L'*oxalate* $[(\text{CH}^2\text{OH})^3.\text{C.AzH.OH}]^2.\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ préparé par union directe, crist. dans l'alc. en paillettes f. à 141° avec décomposition, sol. dans H^2O , peu sol. dans l'alc. — Le *picrate* est en prismes jaunes sol. dans H^2O et les dissolvants organiques sauf la ligroïne. — En traitant l'hydroxylamine par AzO^2Na et HCl , on obtient un *dér. nitrosé* $(\text{CH}^2\text{OH})^3.\text{CAz}(\text{AzO})\text{OH}$, qui crist. en tables rhombiques f. à 147° avec décomposition, sol. dans H^2O et l'alc., presque ins. dans l'éther et l'acétone. Ce composé est acide et déplace CO^2 et l'ac. acétique. Les ac. minéraux bouillants le dédoublent en AzO , ac. formique et formaldéhyde. — Le *sel de Pb* $[(\text{CH}^2\text{OH})^3\text{C}-\text{Az}(\text{AzO}).\text{O}]^2\text{Pb}$, obtenu au moyen de l'acétate de Pb , crist. dans H^2O en aiguilles peu sol. dans l'alc., qui se décomposent vers 195° . — L'*éther méthylique* $(\text{CH}^2\text{OH})^3.\text{C.Az}(\text{AzO})\text{OCH}^3$ crist. en prismes f. à $158-160^\circ$, sol. dans H^2O , peu sol. dans l'éther. — HgO réagit sur une sol. alc. de l'hydroxylamine en donnant de la formaldéhyde et l'*oxime de la dioxyacétone* $(\text{CH}^2\text{OH})^3.\text{CAzOH}$ suivant l'équation :



L'oxime crist. en prismes f. à 84°, sol. dans H²O et les dissolvants organiques. Elle colore la liqueur de Fehling à froid sans la réduire. La phénylhydrazine la transforme en une *dihydrazone* C⁶H⁴O(Az²HC⁶H⁵)² qui crist. en paillettes jaunes brillantes, f. à 131°. — Cette oxime peut s'obtenir aussi en traitant la glycérose brute (Fischer et Tafel, *D. ch. G.*, t. 22, p. 106) par la quantité calculée d'hydroxylamine en sol. alc. 1000 gr. de glycérate de Pb donnent 45 gr. d'oxime. En réduisant l'oxime par NaHg à 3 0/0 en sol. alc. et en prés. d'ac. acétique, les auteurs ont obtenu principalement de l'isopropylamine. La base (CH³OH)².CH.AzH² s'obtient par contre en opérant la réduction en présence de Al²(SO⁴)³. Le *chlorhydrate* (CH³OH)².CH.AzH².HCl, crist. dans l'alc. en paillettes hygroscopiques f. à 97°. — La réduction de la nitro-isobutylglycérine en sol. acide, fournit l'*amino-isobutylglycérine* (CH³OH)².C.HA.zH², qui crist. dans l'alc. en aig. f. à 167°,5; l'*iodhydrate* crist. en tables hexagonales f. à 185, qui renferment une demi-mol. d'alc. de crist.

P. FREUNDLER.

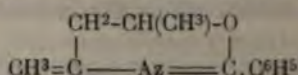
Sur quelques dérivés de l'acétal; Julius HESSE (*D. ch. G.*) t. 30, p. 1438; 28.6.97). — En faisant réagir le chloracétal sur l' α et le β -naphthol en solution dans l'alcool absolu et en présence de potasse, l'auteur a obtenu les α et β -naphtofurfuranes C¹⁰H⁶ 

F. 59 et 65°. Si, au lieu d'employer comme agent de condensation la potasse alcoolique, on se sert de sodium en solution alcoolique, la réaction se passe d'une manière différente et il se forme le *naphtoxyacétal* C¹⁰H⁷.O.CH².CH(OC²H⁵)². Le phénol et le crésol fournissent, quel que soit l'agent de condensation employé, des acétals. Le *p.-crésoxyacétal* C⁷H⁷.O.CH².CH(OC²H⁵)², volatil avec la vapeur d'eau, bout à 262-263°. Il fournit, par ébullition avec l'eau et l'acide sulfurique étendu, un hydrate de la *p.-crésoxyacétaldéhyde*. La solution de cet hydrate réduit la solution ammoniacale d'argent et donne avec l'acétate de phénylhydrazine, un précipité jaune de *p.-crésoxyacétaldéhydehydrazine*, F. 106°. La *p.-crésoxyacétaloxime* C⁷H⁷.O.CH².CH.AzOH obtenue en traitant une solution aqueuse de l'hydrate de l'aldéhyde avec du chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de carbonate de soude crist. en aig. fines, F. 68°. Enfin, la solution aqueuse de l'hydrate, bouillie avec un excès d'oxyde d'argent, donne l'acide *p.-crésoxyacétique*. L'auteur décrit les dérivés correspondants du m.-crésol. Il a aussi recherché si l'iodacétal ne serait pas encore plus suscep-

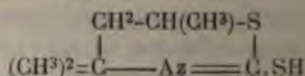
tible de réaction que le chloracétal. Tel n'est pas le cas cependant. Le *monoiodacétal* $\text{ICH}^3 \cdot \text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ qui n'a pas encore été décrit, est un liquide clair, de $D = 1,4944$ à 15° , il bout à 190° en se décomposant; il a été obtenu en introduisant très lentement, dans l'espace d'une semaine, 20 gr. d'iode dans un mélange de 36 gr. d'acétal et de 8 gr. d'acide iodique en poudre fine, maintenu à $10-15^\circ$ et en agitant fréquemment.

F. REVERDIS.

Contribution à l'étude de l'amino-2-méthyl-2-pentanol-4;
M. KAHAN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1318; 14.6.97). — L'*amino-2-méthyl-2-pentanol-4* $(\text{CH}^3)^2 \cdot \text{C}(\text{AzH}^2) \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}^3$ s'obtient en réduisant par l'amalgame de Na à 2 0/0 l'oxalate ac. de diacétone-amine (Heintz, *Ann. Chem.*, t. 183, p. 290). Rendement 39 0/0. — En chauffant cette base avec HBr à 100° en vase clos, on obtient la *bromohexylamine* correspondante; le *bromhydrate* crist. en paillettes f. à 160° , sol. dans H^2O , l'alcool et l'éther; le *picrate* $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{BrAzH}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3\text{OH}$ crist. en paillettes jaunes f. à 157° , sol. dans H^2O bouil. — Le *chlorhydrate* de la *chlorohexylamine* correspondante $(\text{CH}^3)^2 \cdot \text{C}(\text{AzH}^2) \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{HCl}$ est sirupeux; on le prépare comme le bromhydrate décrit plus haut. — Le *picrate* crist. en aiguilles f. à 157° , sol. dans l'alcool. — Si l'on traite le bromhydrate précédent par $\text{C}^6\text{H}^5\text{COCl}$ en présence de KOH, on obtient de la μ -*phényl- α -diméthyl- γ -méthylpentoxazoline*

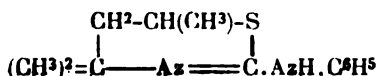


f. à 32° . Rendement 63 0/0. — Le *picrate* $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{AzO} \cdot \text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^{10}$ crist. en prismes jaunes f. à 164° , sol. dans l'alcool bouillant. — Le *chloroplatinate* est en paillettes rougeâtres peu sol. dans H^2O . — La *pentiazoline* correspondante se forme lorsqu'on chauffe le bromhydrate avec de la thiobenzamide à 125° ; tables rhombiques f. à 34° . — Le *picrate* $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{AzS} \cdot \text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^{10}$ crist. dans l'alc. bouil. en rhomboèdres jaunes f. à 152° , et le *chloroplatinate* en paillettes rougeâtres peu sol. dans H^2O et se décomposant à 228° . — En traitant le bromhydrate par CS^2 en présence de NaOH à 15 0/0, on obtient le composé



qui crist. en prismes f. à 180° , peu sol. dans H^2O et l'alcool froids. Cette substance réagit avec CH^3I et CH^3ONa en donnant l'éther

méthyllique, liq. réfringent (éb. = 240°). Le picrate de cet éther f. à 131°; le *chloroplatinate* crist. en prismes rouges qui se décomposent à 190°. En traitant la même substance par un courant de Cl, on la transforme en *acide aminohexanesulfonique* $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{AzH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{H}$; fines aiguilles sol. dans H_2O , insol. dans l'alcool, f. > 300°. — L'*oxyhexylphénylthio-urée* $\text{C}_6\text{H}_5\text{.AzH.CS.AzH.C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ s'obtient en condensant l'oxyhexylamine avec l'isocyanate de phényle; aiguilles blanches f. à 164°; chauffée avec HCl concentré à 100°, elle se transforme en *Az-phénylhexylène-ψ-thio-urée*



f. à 148°. Le *chloroplatinate* $(\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{Az}^3\text{S})^2\text{.HPtCl}_6$ se décompose à 202°. — L'*oxyhexyléthylthio-urée*



préparée d'une façon analogue, fond à 198°,5; l'*Az-éthylhexylène-ψ-thio-urée* est incrist.; le picrate f. à 157° et se dissout dans l'alcool; le *chloroplatinate* est un ppté crist. peu sol. dans H_2O , qui se décompose à 191°.

P. FREUNDLER.

Rectification; L. KNORR (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1492; 28.6.97). — L'auteur rectifie les réfractions mol. qui ont été données antérieurement pour les éthanolamines (*D. ch. G.*, t. 30, p. 909).

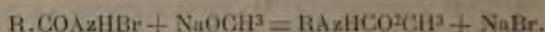
P. FREUNDLER.

Réduction de l'acide perthiocyanique; F. D. CHATTAWAY et H. F. STEVENS (*Chem. Soc.*, t. 72, p. 833; 7,97). — L'ac. perthiocyanique, soumis à la réduction, donne CS_2 et de la thio-urée. On en avait conclu que les atomes constituant cet ac. étaient assemblés suivant un anneau simple. Or, la mol. d'ac. étant vraisembl. un multiple de $\text{H}^2\text{Az}^2\text{C}^2\text{S}^3$, il fallait s'assurer, avant d'admettre définitiv. cette opinion, que les rend. en CS_2 et thio-urée approchaient de la théorie. — Lorsqu'on choisit pour agents réd. IH ou l'amalg. de Na, l'ac. est partiell. hydrolysé avec form. de H_2S et CO_2 , mais si l'on prend Sn et ClH, Ph. am. ou I en prés. de H_2O , le sulf. de carbone et la thio-urée se forment en quant. théorique $\text{H}^2\text{Az}^2\text{C}^2\text{S}^3 + 2\text{H} = \text{CSAz}^2\text{H}^4 + \text{CS}_2$.

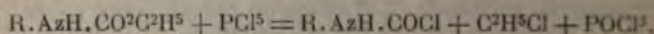
H. COPAUX.

Sur les uréthanes; Otto FOLIN (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 323; 10.5. 97). — L'auteur a essayé d'obtenir des dérivés de l'hydro-

xylamine en faisant agir les éthylate et méthylate de Na sur les bromamides substituées. Dans tous les cas, on a constaté une transposition moléculaire :

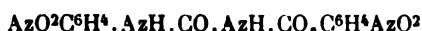


Ainsi, avec la benzamide bromée et CH^3ONa , on obtient du *phénylcarbamate de méthyle* $C^6H^5AzH.CO^2CH^3$ f. à 47° , mais pas trace de benzhydroxamate de méthyle $C^6H^5.COAzH.OCH^3$. On a préparé de la même façon le *m.-nitrophénylcarbamate de méthyle* $AzO^2.C^6H^4.AzH.CO^2CH^3$, qui crist. en octaèdres jaunes f. à 142° ; l'*o.-nitrophénylcarbamate de méthyle*, en crist. verdâtres f. à 53° . Si l'on opère à 30° et non à chaud, on obtient de l'*o.-nitrophényl-o.-nitrobenzoylurée* $AzO^2.C^6H^4.AzH.CO.AzH.CO.C^6H^4.AzO^2$ f. à 220° . — La *m.-bromobenzamide bromée* $BrC^6H^4.COAzHBr$ crist. en aiguilles f. à 105° ; elle réagit sur CH^3ONa pour donner le *m.-bromophénylcarbamate de méthyle* $BrC^6H^4.AzH.CO^2CH^3$, en crist. blancs f. à $85^\circ,5$, sol. dans les dissolvants organiques, sauf la ligroïne, insol. dans H^2O . — L'amide diéthylamidobenzéique a été préparée en faisant agir PCl^5 sur le chlorhydrate de l'ac. et en traitant le produit brut par AzH^3 ; aiguilles blanches f. à 137° , sol. dans H^2O et l'alcool bouillants. On ne l'obtient pas en chauffant l'éther avec AzH^3 ; cet éther crist. en tables rhomboédriques f. à 43° , insol. dans H^2O , sol. dans l'éther et $CHCl^3$. L'action de $(CAz)^2Br^2$ sur la diméthylaniline donne naissance non pas au nitrile diméthylamidobenzéique, mais à la p.-bromodiméthylaniline f. à 56° . Le nitrile $(CH^3)^2Az.C^6H^4.CAz$ a été préparé en traitant par $(CAz)^2Cu$ le chlorure de p.-diazodiméthylamidobenzène; aiguilles jaunâtres f. à 76° . — Les amides bromées et chlorées correspondantes n'ont pas pu être préparées par la méthode de Hoogeverpet et van Dorp ($ClONa$, $BrONa$). — L'action de CH^3ONa sur le composé $CH^3CO^2.AzH.CH^2.CH^2.COAzHBr$ a donné l'éther diméthylque de l'acide éthylènedicarbonique $CH^3CO^2.AzH.CH^2.CH^2.AzH.CO^2CH^3$ f. à 133° . — PCl^5 réagit sur les uréthanes suivant l'équation

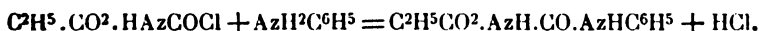


On améliore les rendements en opérant en sol. dans $CHCl^3$ et en faisant passer un courant de gaz HCl pendant l'opération. Il ne se forme pas alors d'isocyanates. Avec le phényluréthane, on obtient par ce procédé 60 0/0 de la théorie en chloroformanilide. — La *chloroformo-m.-nitranilide* $AzO^2.C^6H^4.AzHCOCl$ crist. en aiguilles incolores, f. à 102° avec décomposition; elle réagit sur AzH^3 en donnant de la *m.-nitrophénylurée* $AzO^2.C^6H^4.AzH.COAzH^2$, tables

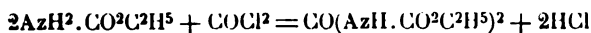
jaunes f. à 195°. Chauffée dans un courant d'air sec, elle perd HCl et se transforme en *isocyanate de m.-nitrophényle* $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzCO}$, masse crist. blanche qui f. à 50° et qui réagit sur les alc. en donnant des uréthanes; le *dérivé méthylique* f. à 148° et le *dérivé éthylique* $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{AzH.CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ à 63°. Chauffé avec la m.-nitrobenzamide à 150°, l'isocyanate de m.-nitrophényle se transforme en *m.-nitrophényl-m.-nitrobenzoylurée*



f. à 230°. PCl^5 réagit sur le m.-bromophényluréthane en donnant le composé $\text{BrC}^6\text{H}^4\text{AzHCOCl}$, que AzH^3 transforme en une bromophénylurée $\text{BrC}^6\text{H}^4\text{AzH.CO}.\text{AzH}^3$, aiguilles blanches sol. dans l'alcool, f. à 165°. — L'action de PCl^5 sur l'uréthane donne $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$ et un liquide non analysé, renfermant des corps phosphorés. Avec un excès d'uréthane, il se forme de l'éther allophanique f. à 192°, de même que lorsque l'on emploie POCl^3 . — En chauffant l'uréthane (4 gr.) avec COCl^2 (5 gr.) à 75° en vase clos, il se forme HCl , $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$ et le composé $\text{ClCOAzHCO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, liquide sol. dans C^2H^6 , insol. dans la ligroïne, qui donne de l'*éther phénylallophanique* f. à 106° lorsqu'on le traite par l'aniline :



Ce dernier éther s'obtient aussi en faisant agir la chloroformanilide sur l'uréthane. — Il se forme un peu d'éther allophanique et de carbonyldiuréthane dans l'action de COCl^2 sur l'uréthane :

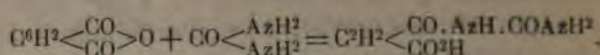


Le carbonyldiuréthane prédomine lorsqu'on chauffe 1 mol. COCl^2 avec 2 mol. d'uréthane à 85°. Tables blanches f. à 107°, sol. dans les alcalis, H^2O bouil. et les diss. organiques, sauf la ligroïne. La sol. alcaline donne avec AzO^3Ag un sel $\text{C}^2\text{H}^5\text{CO}^2.\text{Az}=\text{C}(\text{AgO}).\text{AzH.CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ peu sol. dans H^2O .

P. FREUNDLER.

Action de l'urée et des amines primaires sur l'anhydride maléique; Frederick L. DUNLAP et Isaac K. PHELPS (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 492; 13.6.97). — L'urée réagit sur les anhydrides d'ac. bibasiques en donnant un uréido-acide, qui chauffé plus fortement perd CO^2 et AzH^3 et fournit l'imide correspondante. — Ac.

maléinurique. On chauffe à 100-105°, part. égales d'urée et d'anhidride maléique



L'ac. crist. dans l'alc. en aiguilles blanches f. à 168° en se décomposant, sol. dans H²O bouil. et l'alc., peu sol. dans les autres dissolvants organiques. En distillant ce composé, on obt. CO², AzH³ et de l'imide maléique, mais les rendements sont loin d'être quantitatifs. — L'ac. *p*-tolylamidomaléique

$\text{C}^2\text{H}^2 \begin{smallmatrix} \text{CO. AzH. C}^6\text{H}^4\text{. CH}^3 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$

s'obtient en mélangeant des sol. équimol. de *p*-toluidine et d'anhidride maléique dans CHCl³; ppté jaune qui crist. dans l'alc. en aiguilles f. à 201° avec décomposition, sol. dans l'éther et l'acétone, ins. dans C⁶H⁶, la ligroïne. CS², CHCl³ et H²O. — L'isomère *ortho* préparé de la même façon, crist. en prismes jaunes fusibles à 118°, possédant la même solubilité que le dérivé para. — L'ac. β -naphthyl-

amidomaléique $\text{C}^2\text{H}^2 \begin{smallmatrix} \text{CO. AzH. C}^{10}\text{H}^7 \\ \text{CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$, crist. en aiguilles jaunes

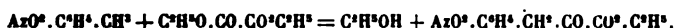
f. à 200° avec décomposition, sol. dans l'acétone et l'alcool, insol. dans les autres dissolvants organiques et H²O. P. FREUNDLER.

Remarques sur la caféine; G. L. SPENCER (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 279; 3.1.97). — L'auteur a constaté qu'en agitant 5 fois une sol. aq. de caféine avec du chloroforme, l'extraction n'est pas complète; 7 épuisements seraient nécessaires. M. Spencer a comparé les diverses méthodes de dosage de la caféine dans le thé, et il conclut que le procédé de M. Gomberg donne des résultats plus exacts que les méthodes gravimétriques.

P. FREUNDLER.

Influence de l'éther oxalique et de l'éthylaté de Na sur les nitrotoluènes. Synthèse d'acides phénylpyruviques nitrés; A. REISSERT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1030; 10.5.97). — La condens. facile, avec les aldéhydes et les éthers acides, des corps renferm. le groupe COCH³ a conduit l'auteur à examiner s'il en serait ainsi pour les combin. contenant un groupe CH² ou CH³ lié à un autre rad. nég., telles, par exemple, que les nitrotoluènes négativement substitués. L'exp. prouve que les H du CH³ possèdent une mob. remarq. dans le cas de l'o. et du *p*-nitrotoluène. Si l'on fait agir l'éther diéthyl-oxalique sur les trois nitrotoluols, le nitro-*p*-xylène, l'o-chlorotoluène, etc., la condens. n'a lieu que pour ceux de ces

corps où AzO^2 est en pos. o. ou p. par rapport au groupe CH^3 . Dans ce cas, la réact. est la suivante :



Les ac. nitrophénylpyruviques ainsi formés sont crist., plus ou moins jaunes, donnent des hydrazones avec la phénylhydrazine, sont déc. par les alcalis en nitrotoluols et ac. oxal. Très stables envers les ac., donnent une color. rouge brun caract. avec les sels alcalins. Par oxyd., ils se transf. en ac. o.-nitrophénylacét. ou o.-nitrobenzoïque avec o.-nitrobenzaldéhyde. L'ac. azoteux n'agit pas à froid ; mais, à chaud, il se fait de l'ac. carbon. et de l'o.-nitrobenzonitrile $\text{C}^6\text{H}^4 < \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{AzO}^2 \end{smallmatrix}$, en quant. presque théorique. — Les ac. o.-nitrophénylpyruviques sont déc. lent. par SO^4H^2 à 100° , avec form. d'ac. o.-nitrophénylacét. et d'un ac. plus riche en C. La réduct. par les agents actifs donne les ac. α -indolcarb. et m.-méthyl- α -indolcarb. Si les ac., suspendus dans l'eau, sont traités par l'amalg. de Na, on obtient l'ac. Az-oxyindolcarb., avec un assez bon rend. Cette format. nouvelle est une preuve de la constit. admise et montre la liaison d'OH à Az.

L'auteur a étudié de près l'act. de SO^4H^2 conc. sur l'ac. Az-oxyindolcarb. Il se produit un ac. indigosulfonique, et, si on laisse reposer à froid jusqu'à cessation de la réaction de l'ac. nitreux, puis qu'on étende et qu'on sursature d' AzH^3 , il préc. de l'indigo en masses import. — Les essais de condens. des éthers formique et phtalique avec les nitrotoluènes n'ont pas été suivis de résultats.

H. COPAUX.

Sur quelques acides sulfoniques de l' α -naphtol ; P. FRIEDLÄNDER et R. TAUSSIG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1456 ; 28,6.97). — Les auteurs, considérant que les divers acides sulfoniques dérivés de l' α -naphtol sont caractérisés d'une manière insuffisante, ont cherché à les préparer à l'état pur ; ils y sont parvenus dans la plupart des cas, au moyen de leurs sels de zinc. L'acide α -naphtolmonosulfonique 1.2 cristallise avec $1/2$ aq. ; c'est le seul des acides sulfoniques de l' α -naphtol qui soit difficilement soluble dans les acides minéraux étendus. Le sel de zinc de l'acide 1.3 crist. avec 8,5 aq. en longues aig. rosées. Celui de l'acide 1.4 renferme 8 aq., il crist. dans le système rhombique. Le sel de zinc de l'acide 1.5 est remarquable par la facilité avec laquelle il crist. ; il est en aig. très facilement solubles, renfermant 8,5 aq. L'acide 1.7, qui a été préparé

au moyen de l'acide 1-oxy-2-carboxy-naphtalène-4.7-disulfonique, fournit un sel de zinc crist. avec 8 aq. en aig. facilement solubles. Enfin, les acides *naphtoldisulfonique* 1.3.6 et *trisulfonique* 1.2.4.7 ont fait aussi le sujet des études des auteurs.

F. REVERDIN.

Action du chlorure de chloracétyle sur le phénol et sur ses éthers; Franz KUNCKELL et Friedrich JOHANNSEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1714; 12.7.97). — En traitant par AlCl_3 (50 gr.), un mélange de phénol (50 gr.), de chlorure de chloracétyle (60 gr.) et de CS_2 , on obtient uniquement le chloracétate de phényle f. à 45° (Prévost, *Journ. prakt. Ch.* (2), t. 4, p. 379). Si l'on emploie les quantités doubles de AlCl_3 et de chlorure d'acide, il se forme une *chlorométhylcétone* $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}.\text{CH}_2\text{Cl}$ (1.4), qui crist. dans l'alc. en aiguilles blanches f. à 104° . L'oxydation de ce composé au moyen de KMnO_4 fournit de l'ac. p.-oxybenzoïque. — La *p-chlorométhylanisylcétone* $\text{CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}.\text{CH}_2\text{Cl}$, obtenue au moyen de l'anisol, crist. en aiguilles blanches f. à 102° , ins. dans H_2O ; elle fournit de l'ac. anisique par oxydation. — La *dichlorométhylanisylcétone* $\text{CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCH}_2\text{Cl})_2$, s'obtient comme la précédente, mais en employant des quantités doubles d' AlCl_3 et de chlorure de chloracétyle; aiguilles blanches sol. dans l'alc., l. à 106° . KMnO_4 décompose complètement ce corps. — La *chlorométhyl-p-bromanisylcétone* $\text{CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}.\text{COCH}_2\text{Cl}$, crist. en aiguilles blanches f. à 94° ; la *dichlorométhylphénéthyldicétone* $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCH}_2\text{Cl})_2$ obtenue en partant de 15 gr. de phénétol, de 20 gr. de chlorure de chloracétyle et de 45 gr. d' AlCl_3 et d'un excès de CS_2 , crist. en paillettes blanches f. à 108° , dans l'alc. et l'éther.

P. FREUNDLER.

Une nouvelle synthèse des aldéhydes aromatiques; L. GATTERMANN et J. A. KOCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1622; 12.7.97). — Les auteurs préparent les aldéhydes aromatiques en faisant passer un mélange de CO et HCl dans un carbure aromatique renfermant en suspension AlCl_3 et Cu^2Cl_2 . La température est maintenue vers $20-25^\circ$, et la masse est agitée constamment. Dans le cas de l'aldéhyde p.-toluïque, on emploie 30 gr. de toluène, 45 gr. AlCl_3 pulvérisé et fraîchement préparé, 4 gr. Cu^2Cl_2 pur, et l'on fait absorber à la masse 5 l. CO et 2-3 l. HCl. On ppte ensuite le produit de la réaction par H_2O glacée, et on sépare par entraînement à la vapeur. 30 gr. de toluène fournissent 20-22 gr. d'aldéhyde p.-toluïque.

P. FREUNDLER.

Sur l'aldéhyde o.-cyanobenzoïque ; Theodor POSNER (*D. ch. Z.*, t. 30, p. 1693; 12.7.97). — Lorsqu'on chauffe le chlorure d'o.-cyanobenzyle avec $\text{Cu}(\text{AzO}^3)^2$ dans une atmosphère de CO^2 , on l'obtient que de la phtalide. Si l'on opère en présence de CaCO^3 récemment ppté, on obtient un produit sirupeux, qui réduit la liqueur de Fehling, mais qu'il est impossible de purifier ou de transformer en oxime. En chauffant le chlorure d'o.-cyanobenzylidène à 100° , en vase clos, avec une sol. alc. d'hydroxylamine, on peut isoler une poudre crist. qui renferme entre autres produits l'oxime de l'aldéhyde o.-cyanobenzoïque $\text{CAz.C}^6\text{H}^4.\text{CH}=\text{AzOH}$; cette oxime crist. en aiguilles qui f. à 173° en se transformant en un isomère, f. à 203° , l'amide cyanobenzoïque $\text{CAz.C}^6\text{H}^4.\text{CO.AzH}^2$. L'oxime est ins. dans H^2O , et sol. dans les dissolvants organiques et dans les alcalis avec décomp. et format. de phtalide. — HCl gazeux transforme cette oxime en un chlorhydrate crist. f. à 182° ; l'anhydride acétique ne réagit qu'à l'ébullit. en donnant du nitrile o.-phtalique f. à 140° (Pinow et Saemann, *D. ch. G.*, t. 30, p. 630). — L'amide o.-cyanobenzoïque crist. en paillettes verdâtres f. à 203° , ins. dans H^2O , l'éther et le benzène, sol. dans les autres dissolvants organiques. Chauffée avec de l'anhydride acétique, elle se transforme en un mélange de phtalide et d'un dérivé acétylé, ins. dans les alcalis, et qui fond à $168-169^\circ$. — L'action des vapeurs nitreuses sur ce composé ne fournit que de la phtalimide. H^2SO^4 concentré le dissout sans altération, on peut le reprécipiter par addition d' AzH^3 . — L'oxime de l'aldéhyde o.-cyanobenzoïque n'existe que sous une modification (syn), conformément aux observations faites par M. Hantzsch au sujet des oximes aromatiques orthosubstituées.

P. FREUNDLER.

Sur quelques cétones halogénées ; Franz KUNCKELL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1713; 12.7.97). — Les cétones halogénées décrites dans le présent mémoire ont été préparées par le procédé indiqué précédemment (*D. ch. G.*, t. 30, p. 577). — La chloro-méthyl-o.-xylylcétone $\text{CH}^3\text{Cl.CO.C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)^2$ crist. en aiguilles blanches, f. à 74° , sol. dans l'alc. et l'éther. — La chloro-méthyl-pseudoamylcétone $\text{ClCH}^2.\text{CO.C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)^3$, se présente en paillettes blanches sol. dans l'alc. et l'éther, qui f. à 76° . — La chlorométhylpentaméthylphénylcétone $\text{CH}^3\text{Cl.CO.C}^6(\text{CH}^3)^5$ f. à 140° ; aiguilles blanches sol. dans l'alc. et l'éther. — En bromant la p.-tolylméthylcétone ou en faisant agir le bromure de bromacétyle sur le toluène en présence de AlCl^3 , on obtient la bromométhyl-p.-tolylcétone $\text{CH}^3\text{Br.CO.C}^6\text{H}^4\text{CH}^3$ qui crist. en paillettes f. à 51° . — La bromo-

méthylpseudocumylcétone $\text{CH}^3\text{Br.CO.C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)^3$ s'obtient en ajoutant par petites portions un mélange de pseudocumène (1 mol.) et du bromure de bromacétyle (1,5 mol.) dans CS_2 renfermant AlCl_3 en suspension. Elle crist. en prismes blancs f. à 56° , sol. dans l'alcool et l'éther. — La *bromométhylpenta-éthylphénylcétone* $\text{CH}^3\text{Br.CO.C}^6(\text{C}^2\text{H}^5)^5$ obtenue d'une façon analogue à partir du penta-éthylbenzène, crist. en aiguilles blanches f. à 86° , sol. dans l'alc. et l'éther. Tous ces dérivés bromés sont doués d'une odeur très irritante.

P. FREUNDLER.

Sur la gallacétophénone ; R. LÖWY (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1465; 28.6.97). — L'auteur a trouvé qu'on obtenait facilement la *triacétylgallacétophénone* en faisant bouillir peu de temps (1/2 minute) 1 p. de gallacétophénone avec 3 p. d'anhydride acétique et 1 p. d'acétate de sodium anhydre, tandis qu'une ébullition plus prolongée conduit à la formation de produits de condensation compliqués. La triacétylgallacétophénone est en crist. épais, F. 83° , facilement sol. dans les dissolvants ordinaires, FeCl_3 en solution alcoolique ne la colore pas. Son *bromure*, F. 103° , fournit, par condensation avec les aldéhydes aromatiques et les alcalis, les mêmes combinaisons que le chlorure de gallacétophénone et renferme par conséquent le brome dans la chaîne latérale.

F. REVERDIN.

Sur le dédoublement de l'isohydrobenzoïne en deux modifications actives ; E. ERLÉNMEYER jun. (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1581; 28.6.97). — Le dédoublement de l'isohydrobenzoïne s'effectue facilement par des crist. dans l'éther. Les 2 modif. se séparent sous forme de prismes énantiomorphes ($\alpha_D = \pm 7^\circ 18'$). L'hydrobenzoïne $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{C}^6\text{H}^5$ correspondrait donc à l'ac. tartrique indédoubleable.

P. FREUNDLER.

Sur les acides phénylglycériques ; J. PLOEHL et B. MAYER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1600; 12.7.97). — Les auteurs ont repris l'étude de l'ac. phénylglycérique $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CO}^2\text{H}$ dont on a signalé plusieurs modifications. — I. *Ac. phénylglycérique* α . Cet ac. a été préparé par MM. Anschütz et Kinnicutt, en transformant l'ac. dibromohydrocinnamique en ac. dibenzoylphénylglycérique en chauffant le premier avec $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO}^2\text{Ag}$ et du toluène sous pression. On saponifie ensuite par KOH alcoolique. Ce procédé fournit un mélange des ac. benzoïque, phénylpropionique et phénylglycérique α f. à $120-121^\circ$. Celui-ci crist. en aiguilles blanches sol. dans l'éther. — La *phénylhydrazide* $\text{C}^{15}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}^3$, obtenue en chauffant

l'ac. (1 mol.) avec la phénylhydrazine à 125°, crist. dans l'al. en tables f. à 177°, qui se colorent en violet par SO^4H^2 et FeCl^3 . — HBr fumant, froid, transforme l'ac. phénylglycérique en *ac. phényl- β -bromolactique* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CHBr}.\text{CHOH}.\text{CO}^2\text{H}$, f. avec décomposition à 125°, sol. dans l'al., l'éther, CHCl^3 et H^2O qui le décompose à chaud. — L'ac. *acétylphénylglycérique*, obtenu au moyen de l'anhydride acétique, f. à 158°, et se dissout dans H^2O . — Le *phénylglycérate de Ca* : $(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^4)^2\text{Ca} + 3\text{H}^2\text{O}$, préparé en saturant par CaCO^3 une sol. aq. bouillante de l'acide, crist. en aig. blanches. Le sel de Zn est en paillettes renfermant $4\text{H}^2\text{O}$; celui de *cuivre* $(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^4)^2\text{Cu} + 2\text{H}^2\text{O}$, est en croûtes crist. bleues; le sel de Pb est peu sol. dans H^2O à froid. — Ac. *phénylglycérique* β . Cet ac. s'obtient en oxydant l'ac. cinnamique par KMnO^4 à froid. Il crist. en tables f. à 144°, sol. dans H^2O et l'al., peu sol. dans les autres dissolvants organiques. La *phénylhydrazide* crist. en prismes jaunâtres f. à 215°, sol. dans l'al. dilué. — HBr fumant transforme l'ac. phénylglycérique β dans l'ac. phénylbromolactique décrit précédemment. — L'ac. *arétylphénylglycérique* β , crist. en paillettes f. à 93°,5, sol. dans H^2O et les dissolvants organiques sauf la ligroïne. — L'*éther dibenzoylé* obtenu par la méthode de Baumann-Schotten, crist. en aiguilles soyeuses f. à 85°, sol. dans les dissolvants organiques. Il est différent de celui obtenu par la méthode d'Anschutz. — Le β -*phénylglycérate de zinc* $(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^4)^2\text{Zn} + 4\text{H}^2\text{O}$, crist. en tables brillantes, sol. dans H^2O , qui perdent $3\text{H}^2\text{O}$ à 100° et la dernière mol. à 110°. — Le sel de Cd : $(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^4)^2\text{Cd} + 4\text{H}^2\text{O}$ est crist. en tables hexagonales; celui de Cu est bleu et possède la composition $(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^4)^2\text{Cu} + \text{H}^2\text{O}$. — L'action de KOH sur l'ac. phényl- β chlorolactique donne naissance à un mélange des deux ac. phénylglycériques, ainsi qu'à de l'aldéhyde phénylacétique et à de l'ac. phénylglycidique. — *Dédoublément de l'ac. α* . On peut l'effectuer soit par les ferments, soit par les sels de strychnine. Dans ce dernier cas, le sel de l'ac. droit crist. en prismes f. à 144°, peu sol. dans l'al.; l'inverse est plus soluble et crist. difficilement. Le pouvoir de l'ac. droit est $(\alpha)_D = +31^{\circ},08$. — Le racémique n'a pas pu être reproduit par union directe des deux modifications actives. — Le sel de zinc droit crist. en paillettes ayant la formule $(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^4)\text{Zn} + 6\text{H}^2\text{O}$, le sel gauche $(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^4)^2\text{Zn} + 2\text{H}^2\text{O}$ (?) en croûtes crist. Les sels de Ca sont crist. en paillettes, et ceux de Cu en tables. — On peut aussi dédoubler le phénylglycérate d'ammonium par le *penicillium glaucum*, l'*oidium lactis*, etc., mais l'ac. obtenu est très faiblement lévogyre. L'ac. β n'a pu être dédoublé par aucun des deux pro-

cédés; le sel de *strychnine* est incristallisable, et les ferments, quoique vivant fort bien, n'ont conduit à aucun bon résultat. — On peut transformer l'ac. β en ac. α par l'intermédiaire du dérivé benzoylé préparé directement. La transformation inverse s'effectue aussi à condition d'employer pour la saponification de la potasse alcoolique très concentrée. — L'auteur compare, sans raison, l'ac. phénylglycérique f. à 141° à l'ac. tartrique indédoubleable.

P. FREUNDLER.

Sur quelques dérivés des acides p.-oxybenzoïque et anisique; K. AUWERS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1473; 28.6.97). — Les indications que l'on trouve sur l'acide m.-chlor-p.-oxybenzoïque étant contradictoires, l'auteur s'est proposé de préparer cet acide et de l'identifier de nouveau. Il est parti dans ce but de l'acide m.-amido-p.-oxybenzoïque et il a constaté que son F. est à $165-166^{\circ}$. Son éther méthylrique, qui est en aig., fond à $106-107^{\circ}$. L'acide m.-iod-p.-oxybenzoïque, préparé d'une manière analogue, est en aig. F. $173^{\circ}, 5-174^{\circ}, 5$ et non 192° , comme l'a indiqué un autre auteur. Son éther méthylrique crist. dans la ligroïne en aig. brillantes, F. $155-156^{\circ}$. On trouve aussi dans la littérature chimique des indications contradictoires au sujet de l'acide m.-amidoanisique. L'auteur a constaté en le préparant de nouveau par réduction, puis saponification de l'éther méthylrique de l'acide m.-nitroanisique, qu'il fond à 204° , comme l'avait indiqué Balbiano. Les acides bromnitro et bromamidoanisiques de cet auteur correspondent aux formules de constitution C^6H^2, OCH^3, AzO^2 (ou AzH^2) CO^2HBr 1. 2. 4. 6. En remplaçant dans l'éther méthylrique de l'acide m.-amidoanisique le groupe amido par le chlore, l'auteur a obtenu l'éther méthylrique de l'acide m.-chloranisique, lequel distille avec la vapeur d'eau et crist. dans la ligroïne, F. $94^{\circ}, 5-95^{\circ}, 5$. Il se forme, comme produit secondaire, un peu d'acide m.-chloranisique F. 213° . L'auteur a préparé les divers éthers dont il a été question ci-dessus dans le but de recherches cryoscopiques.

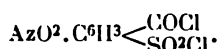
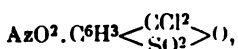
P. REVERDIS.

Sur la préparation de l'acide m.-bromobenzoïque et du m.-bromonitrobenzène; H. L. WHEELER et B. W. Mac FARLAND (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 363; 10.5.97). — Fe métallique peut être substitué à $FeBr^2$ dans beaucoup de bromurations qui s'effectuent alors facilement en tube ouvert. Ainsi, on prépare l'ac. m.-bromobenzoïque en chauffant à 70° au réfrigérant ascendant 20 gr. d'ac. benzoïque, 5 gr. de fil de clavier, puis en ajoutant peu à peu 48 gr. de Br et en portant la température à 260° . Fe reste partiel-

lement inattaqué. Rendement 20 gr. d'ac. bromobenzoïque pur. — En chauffant 5 gr. d'acide benzoïque avec 2 gr. Fe et 37^{gr},4 Br, en tube scellé à 225°, 5 h., on n'obtient que de l'hexabromobenzène. — Le m.-bromonitrobenzène a été préparé en chauffant au B. d'huile, à 120°, un mélange de nitrobenzène (30 gr.), de Fe (3 gr.) et de Br. (60 gr.). Rendement 85 0/0. — Br n'agit pas à chaud sur le dichlorobenzène ; en présence de Fe, on observe un dégagement de HBr, et la masse se solidifie brusquement. Le produit de la réaction constitue du *dichloro-1.4-dibromo-2.5-benzène*, f. à 148°. Ce composé n'est attaqué ni par AzO³H bouillant ni par NaOH fondante.

P. FREUNDLER.

Sur les chlorures isomériques de l'ac. p.-nitro-o.-sulfobenzoïque ; Ira REMSEN et G. W. GRAY (*Am. Journ.*, t. 19, p. 496 ; 13.6.97). — L'ac. p.-nitro-o.-sulfobenzoïque fournit 2 chlorures d'ac. isomériques qui possèdent respectivement les constitutions suivantes :



En traitant le sel ac. de l'ac. p.-nitro-o.-sulfobenzoïque (40 gr.) par PCl⁵ (60 gr.) à 150° pendant 5 h., on obtient 80-90 0/0 de chlorure dissymétrique, et 10-20 0/0 de chlorure symétrique. On ppte le produit brut par H²O, on épuise par CHCl³ et on évapore la sol. Le chlorure symétrique crist. en prismes clinorhombiques. Ce résidu est additionné d'éther de pétrole qui ppte le chlorure dissymétrique. Celui-ci crist. en aiguilles blanches, sol. dans l'éther et CHCl³, f. à 56-57°, qui se décomposent à 160°. Il est attaqué immédiatement

par AzH³ qui le transforme dans le sel $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^3\left\langle\begin{smallmatrix}\text{CAz} \\ \text{SO}^3\end{smallmatrix}\right\rangle\text{AzH}^4$.

L'eau froide ne l'attaque pas ; H²O bouil. régénère l'ac. — Le chlorure symétrique, f. à 94-95°. POCl³ ne le décompose pas à 150°. AzH³ le transforme très lentement à froid dans le sel ammoniacal

$\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^3\left\langle\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{SO}^2\end{smallmatrix}\right\rangle\text{Az}.\text{AzH}^4$. Celui-ci crist. en lamelles f. à 280°,

sol. dans l'alc. HCl décompose ce sel en mettant en liberté l'imide

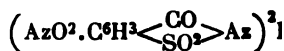
$\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^3\left\langle\begin{smallmatrix}\text{CO} \\ \text{SO}^2\end{smallmatrix}\right\rangle\text{AzH}$ qui crist. en fines aiguilles f. à 209°. Celle-ci

s'obtient aussi en saturant de gaz AzH³ sec une sol. de chlorure symétrique dans l'éther anhydre.

Le sel ammoniacal de l'ac. p.-nitro-o.-cyanobenzènesulfonique

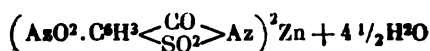
$\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^3\left\langle\begin{smallmatrix}\text{CAz} \\ \text{SO}^3\end{smallmatrix}\right\rangle\text{AzH}^4 + \text{H}^2\text{O}$ crist. en aiguilles sol. dans H²O. —

Le sel d'Ag $AzO^3.C^6H^3<\frac{CAz}{SO^3}Ag + H^2O$ galeires qui deviennent anhydres à $AzO^3.C^6H^3<\frac{CAz}{SO^3}K + 11/2H^2O$, obtenu e KCl; crist. en aiguilles incolores, sol. d $(AzO^3.C^6H^3<\frac{CAz}{SO^3})^2Ba + 21/2H^2O$ préq est amorphe et sol. dans H^2O ; il devient de Ca, $(AzO^3.C^6H^3<\frac{CAz}{SO^3})^2Ca + 7H^2O$ es en lamelles; il perd $3H^2O$ sur SO^3H^3 e Mg + 8 aq.; prismes sol. dans H^2O qui p SO^3H^3 , Le sel de Zn, $(AzO^3.C^6H^3<\frac{CAz}{SO^3})$ mes sol. dans H^2O . — L'ac. p-niti $AzO^3.C^6H^3<\frac{CAz}{SO^3}H + H^2O$, s'obtient en par HCl; prismes allongés qui f. dans l' et qui se solidifient ensuite pour f. > 18° Le chlorure $AzO^3.C^6H^3<\frac{CAz}{SO^3}Cl$ s'obtien par PCl^5 à 140° plusieurs h. On ppte ensu par $CHCl^3$. Le chlorure crist. en prismes sol. dans l'éther et C^6H^6 . — L'amide A parée en traitant par AzH^3 une sol. du cl dans l'alc. en cubes f. > 270°. — L'anilide / obtenue de la même façon, est insol. dan aiguilles f. à 208°. — Le dérivé arq $AzO^3.C^6H^3<\frac{CO}{SO^3}>AzAg$ s'obtient en tra par AzO^3Ag ; aiguilles fines très peu sol. le sel de K se prépare en traitant la sulfi anhydres, sol. dans H^2O bouil.; le dériv

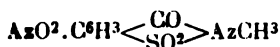


obtenu de la même façon, crist. en prisu sel calcique $(AzO^3.C^6H^3<\frac{CO}{SO^3}>Az)^2Ca$ qui perdent facilement H^2O ; celui de M

en prismes ortorhombiques, et celui de zinc



en prismes courts, sol. dans H^2O . — L'éther méthylique



s'obtient en chauffant le sel d'Ag. en vase clos, à 100° , avec CH_3I , il crist. dans l'alc. en lamelles sol. dans H^2O , f. à 179° . — Le dérivé éthylique crist. en aiguilles jaunâtres, sol. dans H^2O et l'alc. bouillant, f. à 172° . — Les éthers de l'ac. p.-nitro-o.-cyanobenzène sulfonique n'ont pas pu être obtenus.

P. FREUNDLER.

Sur quelques dérivés du sulfimide o.-benzoïque (saccharine) (II); H. ECKENROTH et G. KOERPEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1265; 14.6.97). — Ce mémoire décrit la préparation et les solubilités d'un certain nombre de dérivés de la saccharine. Nous renverrons pour les détails, au texte original, en donnant simplement l'énumération de ces corps. Ce sont les sulfimides : éthylènedi-o.-benzoïque, oxéthyl-o.-benzoïque, méthylènedi-o.-benzoïque, éther éthylformique-o.-benzoïque, éther méthylacétique-o.-benzoïque, benzoyl-o.-benzoïque, phénoxéthyl-o.-benzoïque et picryl-o.-benzoïque.

H. COPAUX.

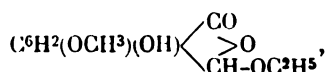
Sur quelques anilides de l'acide phtalique; M. ROGOW (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1442; 28.6.97). — L'auteur a préparé la phtalanilide, la phtalpseudocumidide et la diméthylphtalanilide en faisant réagir le chlorure de phtalyle sur les bases correspondantes. La phtalanilide $\text{C}^6\text{H}^4.\text{C}^2\text{O}^2.(\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5)^2$ fond en se décomposant à 231° ; elle est très difficilement soluble dans le chloroforme et l'éther; bouillie 15 minutes avec de l'acide acétique à 95 0/0, elle fournit la phtalanile. La phtalpseudocumidide $\text{C}^6\text{H}^4.\text{C}^2\text{O}^2.[\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}_3)^3]^2$ fond à 227° et crist. en aiguilles. La diméthylphtalanilide $\text{C}^6\text{H}^4.\text{C}^2\text{O}^2.[\text{Az}.\text{(CH}_3\text{)}\text{C}^6\text{H}^5]^2$ crist. dans l'alcool en aig. et fond à $177^\circ\text{--}177^\circ,5$.

F. REVERDIN.

Sur la tautomérie des acides orthoaldéhydiques (III); C. LIEBERMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 691; 12.4.97). — Dans un mémoire antérieur (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2033), l'auteur n'avait pu décider si l'action de l'ac. méthylnoropianique envers les bases aromatiques différerait de celle de l'ac. opianique, et si l'ac. méthylnorop. réagis-

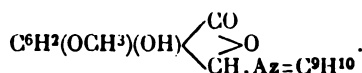
prop. par ébull. de l'ac. avec les alcools. Ces deux sol.
sont momentanément sol. dans NaOH et repréc. sans a
qui fournit la preuve de l'existence d'un OH phénoliqu

L'éther ψ -éthylque de l'ac. méthylnorop.

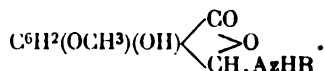


fond à 104-106°. L'évaporat. avec H²O le convertit en
l'éther corresp. de l'ac. opianique. Ce procédé perm
l'ac. méthylnorop. pur.

L'éther ψ -méthylique fond à 67-71°. — L'éther
C⁶H²(OCH³)(OH)(CHO)(CO².C²H⁵) fond à 102-103°. Il
dans H²O chaude et cristallise par refroidissement. —
hydroquinolide et son sel de Na ont été décrits dan
mém. Ce dernier corps contient un at. Na lié à l'OH ;
il n'existe donc pas de CO²H libre dans la moléc. qu
const. oxyphthalidique suivante :

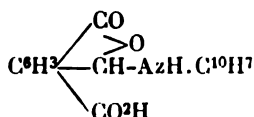


La constitution des comb. de l'ac. méthylnoropi
les bases prim. doit être, en résumé, représentée pa
générale :

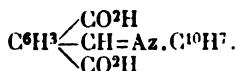


d'aniline, ils donnent des précip. de comp. diverses, mais tous moment. sol. dans NaOH froide, ce qui les distingue des dér. opianiques corresp.

Dans la série arom., l'ac. benzaldéhydedicarbonique, en présence de la naphthyl- α , se conduit tout différemment des ac. phénylglyoxydicarbonique et hémimellitique. Ces derniers forment de véritables sels, tandis que la combin. du premier se fait avec départ d'une mol. d'H²O. On peut ainsi lui attribuer la forme analogue à celle de la phthalaldéhydenaphtylamide



ou bien la suivante :



Les dosages des métaux dans les sels de Ba et d'Ag concluent en faveur de la seconde formule. En un mot, l'ac. benzaldéhydedicarbonique ne se conduit plus du tout envers les amines primaires comme les ac. opianique et phthalaldéhydrique.

H. COPAUX.

Réaction générale des quinones aromatiques (Note préliminaire); S. BLUMENFELD et P. FRIEDLÄNDER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1464; 28.6.97). — On sait que les quinones aromatiques réagissent avec les phénols pour fournir les phénoquinones ou quinhydrones; les auteurs ont trouvé qu'en modifiant les conditions de cette réaction, c'est-à-dire en chauffant un mélange de quinone et de phénol, avec ou sans dissolvant, en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré, il se formait, dans la plupart des cas, des produits de condensation complètement incolores. L'analyse a montré que ces produits se formaient sans élimination d'eau. C'est ainsi qu'en condensant, par exemple, 1 mol. d' α -naphtoquinone avec 1 mol. de pyrogallol, on obtient un produit crist. F. 240-246°, facilement sol. dans l'alc., l'éther, ins. dans H²O, ligroïne, chloroforme et correspondant, d'après l'analyse, à la formule C¹⁶H¹²O⁵, soit C¹⁰H⁶O² + C⁶H⁶O³. La quinone, la β -naphtoquinone se condensent d'une manière analogue avec la résorcine, l' α -naphтол, etc., On pourrait croire qu'il se forme dans ce cas des éthers oxyphényliques, cependant la tendance que quelques dérivés des

naphthols et du phénol ont à former des dérivés du dinaphtyle et du diphényle, permet de supposer que des dérivés hydroxyliques du diphényle, du dinaphtyle ou du phénylnaphtyle pourraient aussi prendre naissance. C'est ce que les auteurs se réservent d'examiner.

F. REVERDIN.

Sur le naphtocétocumarane et ses produits de condensation;
G. ULLMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1466; 28.6.97). — Friedländer

a montré que l'acétonaphtol $C^{10}H_6 \begin{smallmatrix} OH \\ COCH_3 \end{smallmatrix}$ obtenu par l'action de

l'acide acétique crist. et du chlorure de zinc sur l' α -naphtol, était probablement un dérivé ortho, et non pas un dérivé para, comme on l'avait supposé jusque-là. Il était à prévoir que ce composé bromé dans la chaîne latérale, devrait se transformer, en le traitant par les alcalis faibles, en cétocumarane de la série du naphthalène $C^{10}H_6 < \begin{smallmatrix} O \\ CO \end{smallmatrix} > CH_3$, lequel, en se combinant avec les aldé-

hydes, devrait donner des dérivés naphtoflavoniques. Les travaux de l'auteur, faits à l'instigation de Friedländer, ont montré l'exactitude de cette hypothèse et prouvent que l'acétonaphtol est bien un dérivé ortho. Il a préparé l'acétoacétylnaphtol et le benzoylacétonaphtol, le premier crist. en aig. brunes, F. 103°,5, le second en longues aig., également brunes, F. 96°,5. En faisant réagir 1 mol. Br sur l'acétonaphtol en solution dans le sulfure de carbone ou dans le tétrachlorure de carbone, on obtient des dérivés bromés difficiles à purifier. Le naphtocétocumarane qu'on obtient en chauffant peu de temps avec du carbonate de soude le produit de la bromuration facilement soluble, est en écailles, F. 91-92°. Il fournit, avec la liqueur de Fehling, une solution rouge fuchsine intense, de même que lorsqu'on ajoute de l'eau oxygénée à la solution alcoolique additionnée de lessive de soude.

L'auteur a préparé des dérivés naphtoflavoniques en condensant le naphtocétocumarane avec l'aldéhyde protocatéchique, ainsi qu'avec le pipéronal. Le premier de ces produits est une matière colorante très riche, pour mordants; sa solution dans H_2SO_4 conc. est jaune orange.

La difficulté qu'il y a à préparer un acétonaphtol bromé dans la chaîne latérale, a engagé l'auteur à chercher à préparer, soit ce dérivé, soit le dérivé chloré, en faisant réagir l'acide bromacétique ou l'acide chloracétique sur l' α -naphtol en présence du chlorure de zinc, mais il n'a réussi à obtenir que le chloracétylnaphtol $C^{10}H_7.O.COCH_2Cl$.

F. REVERDIN.

Sur la 3'.4'-dioxxybenzalindandione ; St. O. KOSTANECKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1183; 11.6.97). — La 3.4-dioxybenzalcumar-anone que l'auteur et Kesselkaul ont préparée présente de l'intérêt à cause de sa nuance, car elle constitue la première oxycétone qui teigne le mordant d'alumine non pas en jaune, mais en orange, en sorte qu'elle forme, avec quelques oxycétones non saturées récemment décrites par l'auteur, la transition entre les matières colorantes oxycétoniques et oxyquinoniques. La *benzalindandione*

$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}=\text{CH}.\text{C}^6\text{H}^5$, préparée déjà par Wislicenus et Kötze,

est constituée d'une manière analogue à la benzalcumar-anone. Pour obtenir un dérivé de la benzalindandione tirant sur mordant, l'auteur a condensé, en la chauffant quelque temps au bain d'huile à

110-120°, l'indandione $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH}^2$ avec l'aldéhyde proto-catéchique, et il a ainsi obtenu la *3'.4'-dioxxybenzalindandione*

$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}=\text{CH}.\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^2$, aig. colorées en jaune, F. 257°.

Ce composé présente de l'analogie avec les indogénides et oxindogénides, ainsi qu'avec l'hystazarine. Il se fixe sur mordant d'alumine en rouge tirant légèrement sur le jaune et se dissout dans H^2SO^4 conc. en rouge jaune. Son *dérivé diacétylé* est en prismes jaunes, F. 186°. Son *ether méthylénique* cristallise dans la pyridine en aiguilles jaune intense, F. 209°. Il se dissout dans H^2SO^4 conc. en rouge fuchsine. L'*ether monométhylique*, obtenu en condensant la vanilline avec l'indandione, est en longues aig. F. 212°; il se dissout dans les alcalis en rouge jaune et dans H^2SO^4 conc. en rouge cerise. Le *dérivé acétylé* de cet éther crist. en aig. F. 184-185°.

F. REVERDIN.

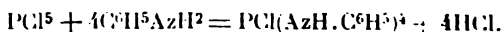
Sur la formation des diphényloxéthylamines à partir de l'aldéhyde benzoïque, d'une part, et du glycolle et de la benzylamine, d'autre part ; E. ERLENMEYER jun. (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1527; 28.6.97). — Quand on traite à froid le glycolle par NaOH alc. dilué et par l'aldéhyde benzoïque en quantité calculée, on obtient en même temps les *dérivés benzylidéniques* des 2 *diphényloxéthylamines* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CHOH}.\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5).\text{Az}=\text{CH}.\text{C}^6\text{H}^5$ et celui de l'*ac. phényl- α -amidolactique* $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CHOH}.\text{CH}(\text{CO}^2\text{H}).\text{Az}=\text{CH}.\text{C}^6\text{H}^5$. Cette réaction s'explique si l'on admet qu'il se forme d'abord de la benzylamine. En effet, lorsqu'on chauffe au B.-M. les produits précédents, on obtient un peu d' AzIP^3 et de la benzylamine qu'on sépare par un courant de vapeur. Cette base ne résulte pas de la

décomposition par les alcalis des dérivés benzyldéniques mentionnés plus haut, car ceux-ci ne s'altèrent pas lorsqu'on les chauffe avec NaOH. On peut, par contre, obtenir ces dérivés en mélangeant à froid 1 mol. de benzylamine avec 2 mol. d'aldéhyde benzoïque et 3 mol. de NaOH en sol. alc. diluée. Toutefois la réaction est plus lente et donne de moins bons rendements. Pour expliquer ces réactions, l'auteur admet que l'aldéhyde benzoïque, le glyocolle et la soude réagissent en quantités équimol. pour donner d'abord un produit d'addition qui aurait pour formule $\text{CO}^2\text{Na} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{Az} = \text{CH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$; celui-ci réagit partiellement sur 1 mol. d'aldéhyde benzoïque pour donner les dérivés benzyldéniques, tandis que le reste subirait, sous l'influence de NaOH, une transposition en donnant naissance au corps $\text{CO}^2\text{Na} \cdot \text{CH} = \text{Az} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ qui se décomposerait de suite en ac. glyoxylique et benzylamine: l'ac. glyoxylique lui-même donnerait un mélange d'ac. glycolique et d'ac. oxalique. Ce dernier acide a pu, en effet, être isolé dans les eaux-mères.

P. FREUNDLER.

Action du perchlorure de phosphore sur l'aniline et sur ses sels ; J. Elliotts GILPIN (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 352; 10.5.97).

— En chauffant à 170° un mélange équimol. de PCl^5 et de chlorhydrate d'aniline, on obtient un sublimé blanc peu stable de *trichlorophosphanile* $\text{PCl}^3(\text{AzC}^6\text{H}^5)$; ce composé est détruit par H^2O , l'alc., l'éther, l'acétone, etc., qui lui enlèvent HCl et le transforment en une masse visqueuse verdâtre. H^2O bouil. le décompose en aniline, HCl et PO^4H^3 . — PCl^5 réagit sur le sulfate et le nitrate d'aniline et sur le chlorhydrate de p.-toluidine en donnant naissance à des substances amorphes. — En ajoutant peu à peu PCl^5 à de l'aniline et en remuant constamment, on obtient HCl et une poudre jaune clair, ins. dans H^2O et dans les diss. organ., sauf dans l'aniline bouil. et dans l'alc., dans lequel elle crist. en prismes rhombiques répondant à la formule $\text{PCl}(\text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5)^3$:



Cette *chlorophosphotétranilide* n'est pas attaquée par H^2O bouil., ni par les alcalis ou HCl concentré. Chauffée à 180° avec H^2O en vase clos, elle donne de l'aniline, du chlorhydrate d'aniline et PO^4H^3 . Chauffée seule, elle donne de l'aniline et des chlorhydrates d'aniline et de diphenylamine avec un résidu noir fixe et non combustible. — En chauffant la chlorophosphotétranilide avec SO^3H^2 , elle se dissout et il se dégage HCl. Par dilution, on obtient un ppté d'octaèdres microscopiques qui répondent à la formule $\text{P}(\text{OH})(\text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5)\text{SO}^3\text{H}^2$.

et qui renferment H^2O de cristallisation. Cet ac. est sol dans H^2O et l'alco. Les sels de *Ph* $[P(OH)(AzHC^6H^4SO^3)^4]Pb^3H^3$ et de *Ba* $[P(OH).(AzH.C^6H^4SO^3)^4]Ba^3H^3$ sont très sol. dans H^2O . Les 3 toluïdines donnent avec PCl^5 des combinaisons analogues à la chlorophosphotétranilide.

P. FREUNDLER.

Sur l'éthylidènediphénylamine; A. EIBNER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1444; 28.6.97). — Schiff, en condensant l'aniline avec l'acétaldéhyde, avait obtenu deux corps : l'un cristallisé, l'éthylidènediphénamine Az^3 $\left\{ \begin{array}{l} C^2H^4 \\ 2C^6H^5 \\ H^2 \end{array} \right.$, l'autre amorphe, la diéthylidènediphénamine Az^2 $\left\{ \begin{array}{l} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ 2C^6H^5 \end{array} \right.$. Les tentatives faites en vue de compléter ce travail ou d'expérim. d'autres aldéhydes grasses, donnèrent de mauvais résultats, par suite de la nature huileuse des corps obtenus. Néanmoins, Miller et Plöchl purent indiquer une méth. de purific., grâce à laquelle ils avaient isolé, dans l'opér. de Schiff, une base tertiaire second., de formule empir. $(C^6H^5.Az=CH.CH^3)^2$ et crist. parfait. dans cert. cond.

L'auteur lui-même réussit par la suite à obtenir une isom. crist. de la base précéd. Fait remarquable, ces corps, faciles à séparer des graisses parasites, grâce à leur insolub. dans l'alcool, n'étaient pas ceux découverts par Schiff.

L'auteur, reprenant l'étude des circonstr. de formation et de cristallis. de l'éthylidènediphénamine, les indique en détail, selon qu'on opère : a) en sol. alcal.; b) en l'absence d'alcali.

Prop. de l'éthylidènediphénamine. — Base incol. et stable quand elle est pure, F. à 51° , sol. dans l'éther, le benzène, l'alcool, formant de l'acétanilide avec l'anhydride acétique. Chauffée 2 ou 3 heures à l'étuve, elle se décompose; l'ac. azoteux la transf. en nitrile de l'éthylidènaniline et aniline. Abandonnée sous une couche d' H^2O ou en présence d'ac. acét. à 10 0/0, ou par une courte ébull. avec de l'alcool, elle fournit un mélange d'aniline et de bases secondaires-tertiaires.

La prés. d'un atome d'*Az* secondaire se trahit par l'influence de l'acétaldéhyde. Il se produit une de ces bases amorphes, ins. dans l'alcool, qu'on trouve souvent dans la condens. de l'aniline et de l'acétaldéhyde et dont la préparat. à l'état pur est très difficile. L'éthylidènediphénamine caract. par l'auteur, n'est pas le produit de Schiff; elle en diffère par ses solubil. et sa stabilité.

En résumé, l'acétaldéhyde, en prés. d'un excès d'aniline, et sans

agent spécial de condensat., se condense en éthylidènediphénamine, transformable par H^2O , alcool ou ac. acét. en deux éthylidèneanilines secondaires tertiaires.

H. COPAUX.

Sur la non existence de quatre méthénylphényl-p.-tolylamidines; H. L. WHEELER (*Am. Journ.* t. 19, p. 367; 10.5.97). — D'après M. Walther (*Journ. prakt. Ch.* (2), t. 55, p. 41), on obtiendrait quatre méthénylphényl-p.-tolylamidines différentes par les quatre procédés suivants : 1° On chauffe un mélange de p.-toluidine et de méthényldiphénylamidine ($CH \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} Az.C^6H^5 \\ AzH.C^6H^4.CH^3 \end{smallmatrix}$) ; 2° on chauffe une sol. alc. de méthényldi-o.-tolylamidine avec du chlorhydrate d'aniline ($CH \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} Az.C^6H^4.CH^3 \\ AzH.C^6H^5 \end{smallmatrix}$) ; 3° on traite par PCl^3 un mélange de p.-formyltoluidine et d'aniline ($CH \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} AzH.C^6H^4.CH^3 \\ Az.C^6H^5 \end{smallmatrix}$) ; 4° on fait agir PCl^3 sur un mélange de formanilide et de p.-toluidine ($CH \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} AzH.C^6H^5 \\ Az.C^6H^4.CH^3 \end{smallmatrix}$). Les méthénylphényl-p.-tolylamidines seraient stéréoisomériques deux à deux. L'auteur a repris l'étude de ces réactions et il est arrivé aux conclusions suivantes : La réaction (1) donne naissance à de la méthényldiphénylamidine impure ; la réaction (2) à de la méthényldi-p.-tolylamidine ; la réaction (3) et la réaction (4) ne fournissent que de la méthénylphényl-p.-tolylamidine f. à $103^{\circ},5-104^{\circ},5$.

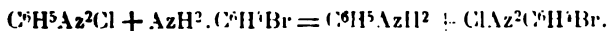
P. FREUNDLER.

Contribution à l'étude des dérivés diazoamidés : A. HANTZSCH et **F. MOLWO PERKIN** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1394; 28.6.97). — Les diazoamidés du type $R_1.Az=Az.AzHR_2$ et leurs isomères $R_1.AzH.Az=Az.R_2$ ont été obtenus jusqu'ici sous une forme unique. Ils paraissent donc présenter le phénomène de tautomérie. Les auteurs ont obtenu, dans certains cas, un mélange de deux modifications qui peuvent être séparées par des crist. fractionnées et qui se forment simultanément, mais en proportions variables. — Ainsi, en partant soit du chlorure de p.-bromodiazobenzène et de l'aniline, soit du chlorure de diazobenzène et de la p.-bromaniline, on obtient principalement le bromodiazoaamidobenzène déjà connu, qui f. à $104-105^{\circ}$. Mais il se forme aussi, surtout par le 1^{er} procédé, une modification qui f. à 79° , après recrist. dans l'alcool méthylique et dans la ligroïne. Les conditions dans lesquelles cette dernière prend naissance n'ont pas été déterminées d'une façon précise. En outre de ces produits, il se forme dans la réaction une certaine quan-

tité de dibromodiazooamidobenzène $\text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{Az}=\text{Az}\cdot\text{AzH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$. L'analyse des deux modifications conduit aux chiffres théoriques. Les auteurs en concluent qu'il existe, à côté du diazoamidé normal, un isomère à point de f. plus bas. Les propriétés de ces deux modifications font rejeter l'hypothèse d'une isomérisie d'ordre stéréochimique, tout comme celle de la présence de p.-bromoamidoazobenzène $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}\cdot\text{Az}=\text{Az}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AzH}_2$, ou d'un mélange de diazoamidobenzène et de dibromodiazooamidobenzène. Les 2 formes n'apparaissant que dans le cas des diazoamidés mixtes, les auteurs admettent qu'elles répondent respectivement aux formules $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Az}=\text{Az}\cdot\text{AzH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{AzH}\cdot\text{Az}=\text{Az}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$. Cette hypothèse peut s'accorder avec le fait que les 2 modifications ne sont pas transformables l'une dans l'autre. Mais elle n'est pas confirmée par les propriétés chimiques; l'action des ac. dédouble les 2 produits en un mélange d'aniline, de p.-bromaniline, de phénol et de p.-bromophénol; celle de l'isocyanate de phényle les transforme en monobromodiazourée. Des phénomènes d'isomérisie analogues ont été constatés dans d'autres cas. Le p.-chlorodiazooamidobenzène se présente en aiguilles jaune d'or f. à 88° ou à 56-57°. Les 2 modifications possèdent la même réfraction mol. (134). Le p.-iododiazooamidobenzène crist. en aig. jaunes f. à 119°; quelquefois on obtient une poudre grisâtre f. vers 79°. Le p.-diiododiazooamidobenzène f. à 166°. — Le p.-chlorobromoamidobenzène $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Az}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ crist. en aiguilles jaunes sol. dans la ligroïne, f. à 139°. — Le phénylamidoazotoluène $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Az}_2\text{H}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ f. à 90°. Les dérivés nitrés ne paraissent pas susceptibles d'exister sous 2 modifications.

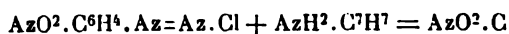
P. FREUNDLER.

Sur les transpositions des groupements diazoïques ; A. HANTZSCH et F. MOLLWO PERKIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1412 ; 28.6.97). — Lorsqu'on fait agir le chlorure de diazobenzène sur la p.-bromaniline, on obtient toujours, outre le p.-bromodiazooamidobenzène normal, du dibromodiazooamidobenzène. Celui-ci ne se forme jamais lorsqu'on part du chlorure de p.-bromodiazobenzène et de l'aniline. Cette réaction ne peut s'expliquer que si l'on admet au préalable un échange partiel du groupement diazoïque, suivant l'équation



Griess a observé une réaction analogue ; en traitant le chlorure de nitrodiazobenzène par le chlorhydrate de p.-toluidine, on obtient

du chlorure de p.-diazotoluène et de la nitra



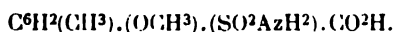
(Schraube et Fritsch, *D. ch. G.*, t. 29, p. 28 ne s'effectue pas. — Lorsqu'on mélange u avec une sol benzénique de diazoamidobenz crist. qui constitue un mélange d'une *comb. diazoamidobenzène*, insoluble dans tous le sel double de HgCl^2 et de diazoamidobenzén sol. dans l'acétone, insolubles dans l'éther. L par évaporation des tables rouges, f. à 170 l'acétone, insol. dans la ligroïne. Ce comp mélangeant des sol. alc. d'amidoazobenzène la formule suivante : $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}=\text{Az}.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}$

Action de certains alcools sur l'acide : nique asymétrique ; W. B. SHOBER et H. I Journ., t. 19, p. 381 ; 10.5.97). — L'ac. m. employé pour ces recherches a été préparé nitreuses un mélange d'ac. xylidinesulfoniqu ensuite par un excès d'alcool froid, on filtre sèche. Rendement 94 0/0. — En chauffan l'alc. méthylique absolu, on obtient principal *xylène-sulfonique* et un peu d'ac. *xylèn H=400^{mm}*, les résultats sont les mêmes. A se forme un peu d'ac. xylènesulfonique et : *xylènesulfonique*, quelle que soit la pressio normal fournit des résultats analogues.

Dérivés de l'ac. m.-méthoxyxylènesulfo
L'ac. $\text{C}^6\text{H}^2.(\text{CH}^3)^2.\text{OCH}^3.\text{SO}^3\text{H}$ (1.3.4.6) cris sol. dans H^2O . l'alc. et l'éther, peu sol. d $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{SO}^3\text{K} + 0,5\text{H}^2\text{O}$ crist. en aiguilles j et H^2O . — Le sel de Ba $(\text{C}^9\text{H}^{11}\text{SO}^3)^2\text{Ba}.\text{H}^2\text{O}$ et l'alcool ; tables ou aiguilles jau $(\text{C}^9\text{H}^{11}\text{SO}^3)^2\text{Cu} + 4\text{H}^2\text{O}$ est vert pomme ; le il crist. en aiguilles sol. dans H^2O et l'alcoo de Na sont sol. dans H^2O et peu sol. da $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{SO}^3\text{AzH}$, crist. en aiguilles blanches f bouil. et l'alc. froid.

Dérivés de l'ac. propyloxy-xylènesulfi
 $\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}^3)^2(\text{OC}^3\text{H}^7)\text{SO}^3\text{H}$, crist. en tables

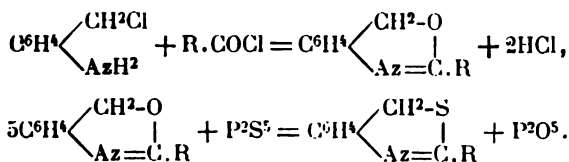
H²O et l'alcool. — Le *sel de Ba* (C¹¹H¹⁵SO⁴)²Ba + 3H²O est peu sol. dans H²O et l'alcool; aiguilles ou lamelles jaunâtres. — Le *sel de K*, C¹¹H¹⁵SO⁴K.H²O, crist. en aiguilles ou en tables quadratiques jaunâtres sol. dans H²O et l'alcool. — Le *sel de Zn* (C¹¹H¹⁵SO⁴)²Zn + 5H²O, crist. en prismes jaunes sol. dans H²O, peu sol. dans l'alc. — L'*amide* C¹¹H¹⁵SO²AzH² f. à 146°; aiguilles fines sol. dans l'alcool, peu sol. dans H²O. L'oxydation de l'ac. *m*-méthoxy-xylènesulfamide par KMnO⁴ à 3 0/0, à la température du B.-M. donne naissance à deux substances; l'une f. à 275° avec décomposition et crist. en lamelles très sol. dans HCl dilué; l'autre constitue l'ac. *m*-méthoxysulfamidotoluïque



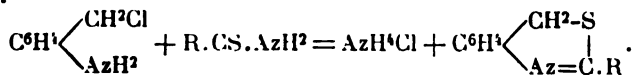
aiguilles f. à 238°, peu sol. dans l'eau et l'éther, sol. dans l'alcool. — Le *sel de Ba*, (C⁹H¹¹SAzO⁵)²Ca + 7H²O est en tables sol. dans H²O. — Le *sel de Ca*, (C⁹H¹¹SAzO⁵)²Ca + 7H²O est sol. dans H²O et peu sol. dans l'alcool. Prismes tabulaires. — Les *sels de Na et de K* sont très sol. dans H²O.

P. FREUNDLER.

Contribution à l'étude des phène-penthiazol; HEINRICH KIPPENBERG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1141; 24.5.37). — L'auteur a préparé un certain nombre de dérivés du *μ*-phène-penthiazol sur les deux proc. décrits par MM. Gabriel et Posner (*D. ch. G.*, t. 27, p. 3518 et 3523): 1° action de P²S⁵ sur le produit de la réaction d'un chlorure ou anhydride d'ac. sur l'alc. o.-amidobenzyle ou sur le chlorh. du chlorure d'o.-amidobenzyle:



2° Combinaison d'une thio-amide avec le chlorure d'o.-amidobenzyle:



μ-*p*-tolylphène-penthiazol C⁶H⁴ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Az}=\text{C}.\text{C}^7\text{H}^7 \end{array}$. Obtenu en chauffant à 180° des quantités équimol. de *p*-tolylthio-amide et de chlorh. de chlorure d'o.-amidobenzyle. Le produit est lavé avec H²O et KOH et extrait par l'éther. Aiguilles jaunes f. à 109-110°,

sol. dans tous les dissolvants organ. et dan
 $C^{15}H^{13}AzS.C^6H^3Az^3O^7$, crist. en aiguilles or

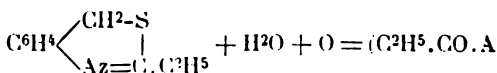
Le μ -o.-tolylphène-penthiazol préparé av
 (à 140°), crist. en paillettes jaunâtres f. à 56°

Le μ -p.-méthoxyphénylphène-penthiazol C¹⁰H

s'obtient en chauffant à 160° 1/2 h., la thio-
 avec le chlorh. du chlorure d'o.-amidobenz
 f. à 129°, sol. dans HCl dilué. Le chlorh. s

picrate est crist. — Le μ -éthylphène-penthia.

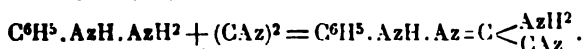
s'obtient facilement en chauffant au B. M. 1
nique (20 gr.) avec l'alc. amidobenzylque (8
 l'excès d'anhydride sous faible pression, et
 résidu avec P²S⁵. Le produit est purifié pa
 vapeur. On obtient ainsi un liq. et des crist.
 thiazol. Éb. 272° (H = 751^{mm}), sol. dans tous le
bromhydrate C¹⁰H¹¹AzS.HBr, crist. en table
 f. à 181°, sol. dans H²O. — Le *picrate* C¹⁰H
 en prismes rouges f. à 136°. Le *chlorhydrate*
 talline blanche; le *chloroplatinate* (C¹⁰H¹¹
 prismes courts. — Les crist. obtenus avec l
 aussi lorsqu'on chauffe celui-ci à l'air.
 C²⁰H²⁴O²Az²S⁶. Aiguilles blanches f. à 191°
 tone, fac. acétique, peu sol. dans l'alc. fre
 les acides. Ce corps est identique au *disul*
dobenzyle qu'on obtient en traitant le disul
 par l'anhydride propionique. Il se forme de



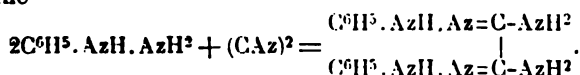
Le μ -propylphène-penthiazol préparé com
 (anh. butyrique, alc. amidobenzylque e
 éb. = 284° (H = 27^{mm}). Le *chloroplatinate* c
 crist. Le *picrate* est en aiguilles jaunes f.
 bouil.

**Sur les dérivés du ditriazol obtenus à
 phénylhydrazine et de la cyanohydraz**
 (D. ch. G., t. 30, p. 1193; 14.6.97). — L

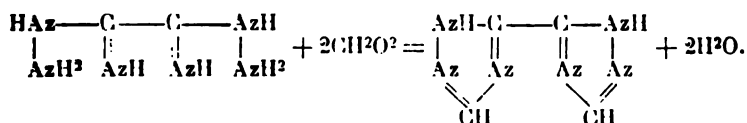
zine constitue un produit d'addition de 1 mol. de cyanogène et de 1 mol. de phénylhydrazine



On peut admettre par analogie que la cyanophénylhydrazine est une combinaison de 1 mol. de cyanogène et de 2 mol. de phénylhydrazine



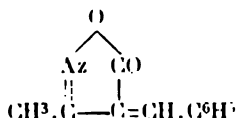
En effet, on obtient la cyanophénylhydrazine en chauffant en vase clos, à 100°, 1 sol. alc. de phénylhydrazine (1 mol.) avec 1 mol. de dicyanophénylhydrazine. Paillettes bleuâtres, f. à 226°. Le meilleur procédé de préparation de ce corps consiste à saturer de cyanogène une solution benzénique de phénylhydrazine. — Lorsqu'on chauffe la cyanhydrazine avec de l'ac. formique (1 part.) jusqu'à ce que la masse se solidifie, on obtient un *ditriazol*



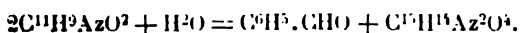
Ce ditriazol crist. en paillettes incolores f. à 300°, qui se subliment à une température plus élevée. Insol. dans la plupart des dissolvants organ., sol. dans un mél. d'ac. acétique et de HCl conc., dans les ac. minéraux, les alcalis et H²O bouil. P. FREUNDLER.

Sur les produits de condensation de la méthylisoxazalone avec les aldéhydes et l'acétone ; Robert SCHIFF et M. BETTI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1337; 11.6.97). — Ces composés peuvent s'obtenir directement en mélangeant des quantités équimoléculaires de chlorhydrate d'hydroxylamine, d'éther acétylacétique et d'aniline en solution aqueuse ; on ajoute ensuite 1 mol. d'aldéhyde ou de cétone, puis HCl à 20 0/0, et on chauffe au B.-M.

La *benzylidèneméthylisoxazalone*

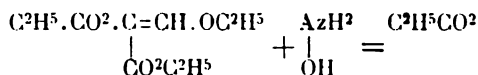


a été déjà décrite (*D. ch. G.*, t. 28, p. 2733). Chauffée avec NaOH à 4 0/0, elle se transforme suivant l'équation



La *métanitrobenzylidène-méthylisoxazole* jaunes f. à 149°, sol. dans l'alcool méthylique. *méthylisoxazolone* est en aiguilles jaune d'or ne paraissent pas l'attaquer. — La *pipéridine* crist. dans l'alcool amylique en paillettes jaunes insolubles dans les dissolvants usuels. — La *isoxazolone* est orangée et f. à 175°. — La *fulvalone*, obtenue en remplaçant HCl par l'ac. dissout dans tous les dissolvants avec une coloration rouge. — L'*isopropylidène-méthylisoxazolone* se refroidit des quantités équimoléculaires d'acétyl et d'oxime de l'éther acétylacétique; elle crist. f. à 121°, sol. dans l'alcool bouillant, presque benzène et la ligroïne. NaOH colore la sol. cette dernière sol. ppté en blanc par BaCl₂ FeCl₃ et l'acétate de Cu. AzO²H transforme *méthylisoxazolone* en *méthylisonitroso-isoxazolone* de diazobenzène en la phénylhydrazine. — L'éther acétylacétique réagit sur son oxime concentré, pour donner la même isopropylidène qui a été décrite plus haut.

Contribution à l'étude des isoxazolones
G., t. 30, p. 1480; 28.6.97). — L'éther éthoxysuccinique s'unit à l'hydroxylamine en donnant l'éther éthoxysuccinique



Cet éther cristallise en paillettes blanches pesant. Il possède des propr. ac. et se dissout dans les acétates alcalins. Coloration rouge avec l'acétate de Cu; ppté blanc crist. avec Az. chauffant le sel d'Ag avec CHI₃, on obtient un produit qui f. à 96-97°; le *dérivé éthylique* f. à 46°. dans les alcalis; FeCl₃ ne les colore pas. Ils se dédoublent en ac. malonique, CO₂ et méthylène. L'auteur considère les dérivés pyroxoloniens comme identiques aux dérivés isoxazoloniens. L'attribution par ce dernier auteur devrait donc

Contribution à l'étude des isoxazolones ; Paul ROBE (*D. ch. t.* 30, p. 1614 ; 11.7.97). — En traitant la phénylisoxazolone le chlorure de benzoyle et NaOH, on obtient un mélange de α et β qu'on sépare par des crist. fractionnés dans l'alcool dans lequel l'isomère α est moins sol. On peut α benzoyler en présence de pyridine ; dans ce cas il se forme principalement du dérivé β . — L' α -benzoylphénylisoxazolone $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{N}^{17}\text{O}^3$, crist. dans l'alc. en aiguilles blanches f. à 161°, sol. dans l'éther et le benzène, peu sol. dans l'alc. absolu, ins. dans l'eau, les acides minéraux et les alcalis. KOH alc. la saponifie facilement ; la phénylhydrazine lui enlève le groupement $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}$. — L' β -benzoylphénylisoxazolone crist. en prismes f. à 115°, sol. dans les dissolvants organiques, ins. dans H^2O . Mêmes propriétés que l'isomère α . CH^3I ne l'attaque ni à froid, ni à chaud. P. FREUNDLER.

Sur l'action de la poudre de zinc et de l'acide acétique sur le diméthylpyrrol ; C. U. ZANETTI et A. CIMATTI (*D. ch. G.*, t. 1, p. 1588 ; 12.7.97). — En chauffant plusieurs jours l' $\alpha\alpha'$ -diméthylpyrrol avec de la poudre de Zn et de l'ac. acétique, on obtient un mélange de bases parmi lesquelles un composé répond à la formule $\text{C}^{12}\text{H}^{17}\text{N}^3$, qui se colore en rouge à l'air, et qui possède une odeur spéciale. Le chlorhydrate crist. en aiguilles f. à 4°, sol. dans l'alc. et l'éther, et le picrate en aiguilles jaunes f. à 10°, sol. dans l'al. méthylique. La base elle-même crist. et fond à 75°. — Le chloroplatinate $(\text{C}^{12}\text{H}^{17}\text{N}^3)^2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ crist. en aiguilles jaunes f. à 242°, sol. dans H^2O acidulée. P. FREUNDLER.

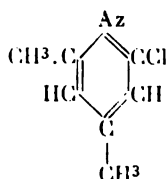
Sur les périodures de pyridine ; P. F. TROWBRIDGE (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 322 ; 1.2.97). — Le tétraiodure d'iodométhylate de pyridine $\text{C}^5\text{H}^5\text{N}^3\text{CH}^3\text{I} \cdot \text{I}_4$ (voy. *Ibid.*, t. 17, p. 859) crist. facilement en mélangeant des sol. alc. de pyridine, d'iodure de méthyle. Il f. à 44°,5. L'heptaïodure de méthylpyridine $\text{C}^5\text{H}^5\text{N}^3\text{CH}^3\text{I} \cdot \text{I}_6$ crist. en aig. vertes f. à 26°, sol. dans l'alc. ; il se forme lorsqu'on mélange des sol. alc. saturées bouillies d'iodométhylate de pyridine et d'iode. Quand on chauffe en vase scellé à 175°, en vase clos, un mélange de pyridine, d'iode et d'alcool, on obtient un pentaïodure d'éthylpyridine $\text{C}^5\text{H}^5\text{N}^3\text{C}^2\text{H}^5\text{I} \cdot \text{I}_5$ crist. en prismes noirs f. à 83°. — Le pentaïodure de méthylpyridine se forme toujours lorsqu'on emploie un excès d'I à la préparation ordinaire, tandis qu'avec une petite quantité d'I, on obtient un triiodure. — La pyridine s'unit à HI en sol. aq. pour former l'iodhydrate $\text{C}^5\text{H}^5\text{N}^3\text{HI} \cdot \text{H}^2\text{O}$, qui crist. en aig. f. à 268°.

sol. dans H_2O et l'alcool, ins. dans l'éther. Si l'on emploie HI concentré, on obtient le sel anhydre en crist. blancs, sol. dans H_2O , et si l'HI employé contient I libre, il se forme un *iodure* $C^5H^5Az.HI$. I qui crist. en aiguilles brunes f. à 192° , sol. dans l'alcool, peu sol. dans H_2O . Avec un excès d'I et à chaud, on obtient le *tétraiodure* $C^5H^5Az.HI_4$ en crist. noirâtres, f. à 82° . L'*hexaiodure* $C^5H^5Az.HI_6$ se forme lorsqu'on mélange des sol. sat. bouillantes d'I et de pyridine dans HI. Paillettes vertes f. à 64° , sol. dans l'alcool. Le *diiodure* n'a pas pu être préparé. En mélangeant de l'iodéthylate ou du chloréthylate de pyridine avec une sol. alc. d'I, on obtient le composé $C^5H^5Az.C^2H^5I$. I³ qui crist. en paillettes rhomboïdales noir bleuâtres, f. à 51° . — Les poids mol. de ces combinaisons ont été déterminés en sol. dans le phénol. P. FREUNDLER.

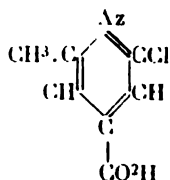
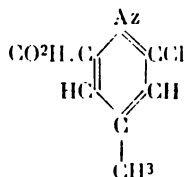
Produits d'oxydation de l' $\alpha\gamma$ -diméthyl- α' -chloropyridine;
E. ASTON et J. NORMAN COLLIE (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 653; 6.97).

— Le pseudolutidostyryle, traité par les méthodes indiquées antérieurement à propos de la γ -chlor- $\alpha\alpha'$ -diméthylpyridine, donne naissance à des acides isomériques.

Ce corps, préparé à l'aide du crotonate β -amidoéthylque, est transformé par PCl^5 en α -chlorolutidine



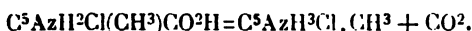
Traitée par MnO^4K en quantité juste suffisante pour oxyder un groupe CH^3 , cette chlorolutidine se convertit en sels potassiques que l'on décompose par CHH . Les acides libérés sont alors extraits par l'alcool. La différence de solub. dans H_2O permet d'isoler deux acides à l'état de pureté; le plus soluble fondant à 98° , l'autre à 214° . Ils correspondent aux structures



On espérait, en préparant ces acides, arriver aux α - et γ -chloro-

picolines. En effet, sur les 10 isomères possibles, deux seulement sont connus, et les composés hydroxypyridiques formant la base de divers corps naturels, il eût été intéressant de les différencier à l'aide de leurs dérivés chlorés.

Théoriquement, les acides obtenus par oxydation de l' α - γ -diméthyl- α' -chloropyridine pouvaient, par la chaleur, perdre CO^2 et se transformer en chloropicolines, selon l'équation



Il se fait, en réalité, une décomposition complexe, et seul, l'acide fus. à 98° fournit quelque peu d' α -chloro- γ -méthylpyridine.

Acide α -chloro- γ -méthylpicolinique $\text{C}^5\text{AzH}^3\text{Cl}(\text{CH}^3).\text{CO}^2\text{H}$. — Fus. à 98° . Cristaux incolores, dont on n'a pu déterminer l'eau de cristallisation. Acide monobasique, dont les sels d'Ag, de Pb, de Fe, de Ba ont été préparés. Non altéré par H naissant. Chauffé au delà de 98° , il noircit en dégageant CO^2 et C_2H_4 . Si, après décomposition, on ajoute NaOH diluée, puis qu'on distille, le traitement à l'éther du distillatum permet d'isoler une huile bouill. à 190 - 195° et possédant les propr. d'une α -chloropicoline.

Acide α -chloro- α' -méthylisonicotinique. — Ins. dans H_2O bouill., cristallise dans l'alcool en une poudre blanche; ne contient pas d'eau de crist. Acide monobasique, forme des sels comme le précédent, mais ne donne pas trace de chloropicoline, sous l'action de la chaleur.

H naissant, dégagé par Sn et C_2H_4 , le convertit en un acide exempt de chlore. Cet acide, traité par CaO, donne une picoline identique à l' α -méthylpyridine obtenue précédemment en partant de la dichloro- α -picoline.

Le sel de K de l'ac. α -chloro- α' -méthylisonicotinique est partiellement transformé par MnO_4K en acide dicarboxylique, donnant au contact de SO_4Fe une coloration rouge qui indique bien la présence d'un groupe α -carboxylé.

H. COPAUX.

Sur la synthèse de la pipéridine et de ses homologues β -alcoylés; J.-D. GRANGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1054; 10.5.97). — L'auteur rappelle la synthèse de la pipéridine de M. Gabriel: action de l'éther γ -chloropropylphénylique sur l'éther malonique sodé qui donne, d'abord, l'éther γ -phénoxypropylmalonique. Cet éther saponifié perd un CO^2H en donnant l'ac. β -phénoxyvalériannique qui est transformé en nitrile. Par réduction, celui-ci donne l' α -phénoxyamylamine. Le groupement phénoxy est remplacé par Cl et l' α -chloramylamine formée se transforme en pipéridine par action.

de KOH. Cette méthode appliquée à la synth. des pipéridines β -alcoylées donne de mauvais résultats. L'auteur s'est proposé de remplacer l'éther malonique par l'éther cyanacétique. Il est parti de l'éther méthylcyanacétique $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{CAz})\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$ de Henry, bouillant à 191-193°. Ce comp. est transform. partiellement en éther diméthylé par Na et CH_3I mais la faible différ. de points d'éb. ne permet pas la sépar. Il n'en est pas de même de l'éther méthylpropylecyanacétique $\text{CH}_3(\text{C}^3\text{H}_7)\text{C}(\text{CAz})\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$ qui s'obtient de même et b. à 216-222°. Ayant ainsi établi que l'on peut introd. successivement deux radicaux dans l'éther cyanacétique, l'auteur a d'abord introduit dans cet éther le groupement $\text{C}^6\text{H}_5\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2$. Par saponif., le comp. formé perd CO^2 en donnant le δ -phénoxyvaléronitrile qui permet de passer à la pipéridine par la méthode de Gabriel.

En faisant réagir le chlorométhoxypropane $\text{Cl}(\text{CH}^2)^2.\text{OCH}^3$ sur l'éther cyanacétique en présence de $\text{C}^2\text{H}_5\text{ONa}$, on obtient l'éther α -cyano- δ -méthoxyvalérianique $\text{CH}^3\text{O}(\text{CH}^2)^3.\text{CH}(\text{CAz})\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$ mais ce comp. se détruit à la distil. — Le chlorométhoxypropane réagit, dans les mêmes cond., sur l'éther malonique en donnant l'éther γ -méthoxypropylmalonique $\text{CH}^3\text{O}.\text{C}^3\text{H}_6.\text{CH}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)^2$, b. à 254-258° presque sans décomp. et peut avantageusement servir à la synthèse de la pipéridine et de ses dérivés.

A. DESGREZ.

Synthèses de la 3-isopropylisoquinoléine et de la 3-butylisoquinoléine; J. N. LEHMKUHL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 889; 26.4.97). — La première de ces bases s'obtient en faisant réagir l'anhydride isobutyrique sur le cyanure de benzyle-o.-cyané. Il se forme d'abord le cyanure de diisobutyl-*o*-cyanobenzyle $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C}(\text{CAz}) : \text{C}.\text{CH}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{CAz} \quad \text{O}.\text{CO}.\text{CH}(\text{CH}^3)^2 \end{cases}$, F. à 140°; crist. avec $\text{C}^2\text{H}_5\text{O}$ qu'il perd sur SO^4H^2 . On passe ensuite au 3-4-isopropylecyano-isocarbostyryle $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C}(\text{CAz}) : \text{C}.\text{CH}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{CO} - \text{AzH} \end{cases}$ en traitant le corps précédent par la potasse et l'alcool. Ce carbostyryle, traité par SO^4H^2 , donne le 3-isopropylisocarbostyryle $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH} : \text{C}.\text{CH}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{CH} . \text{AzH} \end{cases}$, que l'on chauffe avec POCl^3 pour obtenir la 1,3-chloroisopropylisoquinoléine $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH} : \text{C}.\text{CH}(\text{CH}^3)^2 \\ \text{CCl} : \text{Az} \end{cases}$. Traitée par Ph rouge et HI, cette base chlorée donne la 3-isopropylisoquinoléine, liquide incolore

bouillant à 264-266°, sous 771^{mm}. — Son chloroplatinate f. à 180-182°. — En faisant réagir Na avec CH³OH, C²H⁵OH ou C⁶H⁵OH, sur la 1.3-chloro-isopropylisoquinoléine, on obtient la 1.3-méthoxy,

éthoxy ou phénoxyisopropylisoquinoléine C⁸H⁴ $\begin{cases} \text{CH}=\text{C}.\text{CH}(\text{CH}_3)^2 \\ \text{C}(\text{OR}) : \text{Az} \end{cases}$.

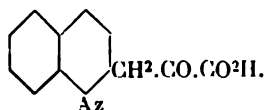
— En remplaçant l'anhydride isobutyrique par l'anhydride valériannique que l'on fait réagir sur le cyanure de benzyle-o.-cyané, on obtient une série de composés analogues aux précédents et, finalement,

la 3-butylisoquinoléine C⁸H⁴ $\begin{cases} \text{CH} : \text{C}.\text{C}^4\text{H}_9 \\ \text{CH} : \text{Az} \end{cases}$, qui bout à 278°

sous 745^{mm}.

A. DESGREZ.

Action de l'éther oxalique et de l'éthylate de sodium sur la quinaldine; Wilhelm WISLICENUS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1479; 28.6.97). — Le groupement CH³ de la quinaldine est doué d'une grande facilité de réaction. Un mélange d'éthylate de Na sec (préparé avec 3^{gr},9 de Na), d'oxalate d'éthyle (28 gr.), d'éther et de quinaldine (25 gr.) se prend peu à peu en une masse gélatineuse rougeâtre, dans laquelle se trouvent des crist. jaunes. Ceux-ci constituent le sel de Na de l'ac. quinaldine-oxalique



Ce sel est sol. dans l'alcool et H²O. Décomposé par SO⁴H², il donne l'ac. sous forme d'un ppté jaune qui crist. dans l'ac. acétique en aiguilles rouges à reflets bleus et qui se décompose au-dessus de 170°. — L'ac. est peu sol. dans H²O bouillante. La sol. alc. est colorée en brun par FeCl³. Les sol. alcalines sont rouges et se décomposent à l'ébullition.

P. FREUNDLER.

Action du chlorure d'aluminium sur les chlorures de carbodiphénylimide; synthèse de dérivés de l'anilidoquinazoline; Herbert N. MAC COY (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1682; 12.7.97). — L'auteur a obtenu deux composés jaunes isomériques f. à 171 et 184° en faisant agir AlCl³ sur les chlorures de carbodiphénylimide. En chauffant ces deux corps avec HCl, il obtient d'abord un composé C²⁰H¹²Az³O, et de l'aniline, puis en poursuivant l'action de HCl, une nouvelle quantité d'aniline et de la *phényl-3-dicéto-2-4-tétra-*

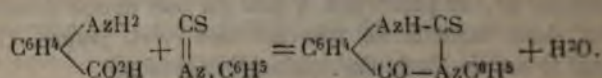
hydroquinazoline $C^6H^4 \begin{cases} \text{AzH-CO} \\ \text{CO-Az.C}^6H^5 \end{cases}$ (Busch, *Journ. prakt. Ch.*, (2), t. 51, p. 265). On en déduit pour le composé $C^{20}H^{15}Az^3O$ la

formule $C^6H^4 \begin{cases} \text{AzH-C}=\text{Az.C}^6H^5 \\ \text{CO-Az.C}^6H^5 \end{cases}$; cette formule concorde avec les

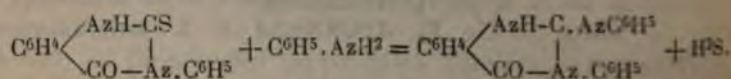
propriétés basiques du corps; de plus on peut obtenir ce dernier synthétiquement. Il résulte de là pour les composés jaunes les constitu-

tions $C^6H^4 \begin{cases} \text{AzH} \text{---} \text{CAzC}^6H^5 \\ \text{Cl(AzC}^6H^5) \text{---} \text{Az.C}^6H^5 \end{cases}$ et $C^6H^4 \begin{cases} \text{Az} \text{=} \text{C.AzH.C}^6H^5 \\ \text{Cl(AzC}^6H^5) \text{---} \text{Az.C}^6H^5 \end{cases}$

qu'on peut confirmer aussi par voie synthétique. — *Exp.* L'isomère f. à 184° peut être transformé dans l'isomère f. à 171° lorsqu'on le chauffe 1 h. avec de l'aniline à 160°; l'opération inverse ne s'effectue pas. — Pour dédoubler le composé $C^{20}H^{15}Az^3O$ en aniline et en phényldicétotétrahydroquinazoline, on le chauffe 7 h. à 180° avec HCl concentré. — La synthèse de ce composé $C^{20}H^{15}Az^3O$ a été faite par le procédé suivant: condensation de l'ac. anthranilique avec l'isocyanate de phényle en présence de NaOH alc.:



La thiophénylcétotétrahydroquinazoline ainsi obtenue est ensuite chauffée avec de l'aniline:



Cette thioquinazoline est un ac. faible, qui est déplacé par CO_2 ; elle se dissout dans les alcalis, l'alc. et l'acétone, mais non dans les autres dissolvants organiques. Elle crist. en tables quadratiques f. sans décomposition > 300°. — L'éther éthylique

$C^6H^4 \begin{cases} \text{Az}=\text{C.SC}^2H^5 \\ \text{CO-Az.C}^6H^5 \end{cases}$ obtenu au moyen de l'iodure d'éthyle et de

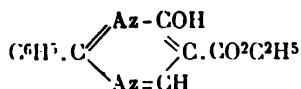
KOH, crist. en aiguilles incolores f. à 114°; chauffé avec de l'aniline à 300°, il se transforme facilement dans le composé $C^{20}H^{15}Az^3O$. — Cl agit sur une sol. chloroformique de la thioquinazoline en donnant de la *chloro-2-phényl-3-cétodihydroquinazoline*:

$C^6H^4 \begin{cases} \text{Az}=\text{CCl} \\ \text{CO-Az.C}^6H^5 \end{cases}$ qui crist. en paillettes sol. dans $CHCl_3$ et que

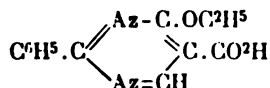
l'aniline transforme également dans le composé $C^{20}H^{15}Az^3O$. — Si l'on chauffe cette chloroquinazoline avec un mélange de $POCl_3$ et

de PCl_5 , et qu'on traite le produit brut de la réaction par l'aniline, on retombe sur le composé jaune primitif, f. à 171° . P. FREUNDLER.

Contribution à l'étude des pyrimidines; S. RUHEMANN et A. S. HENMUY (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1488; 28.6.97). — La benzamidine (25 gr.) réagit sur une sol. alc. d'éther dicarboxyglutaconique (50 gr.) en présence de Na_2CO_3 , à la temp. du B.-M., pour donner un *éther phénylpyrimidone-carbonique*



(33 gr.) qui se dissout dans HCl concentré en donnant un sel dissociable par H_2O . Le *chloroplatinate* $(\text{C}^{13}\text{H}^{13}\text{Az}^2\text{O}^3.\text{HCl})_3\text{PtCl}_4$ crist. en prismes rouges, sol. dans HCl concentré. En traitant le sel d'Ag par $\text{C}^2\text{H}_5\text{I}$, on obtient un mélange de 2 éthers éthyliques $\text{C}^{13}\text{H}^{11}(\text{C}^2\text{H}_5)\text{Az}^2\text{O}^3$, dont l'un est sol. dans l'éther, tandis que l'autre ne l'est pas. Le 1^{er} f. à $58-59^\circ$ et crist. en prismes sol. dans l'alcool. HCl conc. le dissout et le décompose, à chaud, en *ac. phénylpyrimidone-carbonique* qui se décompose à 265° . — KOH alc. le transforme en *ac. éthoxyphénylpyrimidine-carbonique*



dont le sel de K crist. partiellement par refroidissement. L'*ac.* libre crist dans l'alc. bouillant en aiguilles incolores f. à 194° , sol. dans AzH_3 . Le sel d'Ag $\text{C}^{13}\text{H}^{11}\text{AgAz}^2\text{O}^3$ est un ppté blanc, peu sol. dans H_2O , sol. dans HCl concentré qui le décompose à chaud en donnant l'*ac.* phénylpyrimidone-carbonique. L'*éther éthylique* du dérivé

méthylé $\text{C}^6\text{H}_5.\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{Az}-\text{CO} \\ \searrow \text{Az}(\text{CH}_3)-\text{CH} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}.\text{CO}_2\text{C}^2\text{H}_5 \\ \searrow \end{array}$ crist en aiguilles f. à 165° ,

sol. dans l'alcool. En chauffant au-dessus de 265° l'*ac.* phénylpyrimidone-carbonique, on lui enlève 1 mol. CO_2 et on obtient la *phénylpyrimidone* $\text{C}^6\text{H}_4.\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{Az}-\text{CO} \\ \searrow \text{AzH}-\text{CH} \end{array} \text{CH}$, qui bout à $260-263^\circ$.

($\text{H}=30^{\text{mm}}$) et qui crist. en aig. brillantes f. à $207-208^\circ$, sol. dans H_2O bouillante, peu sol. dans l'éther. — Le sel d'Ag $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{AgAz}^2\text{O}$ est stable à la lumière. La phénylpyrimidone possède aussi des propriétés basiques; elle est sol. dans HCl conc. et donne, avec

PtCl_4 , un chloroplatinate ($\text{C}^{10}\text{H}^8\text{Az}^2\text{O}$, rouges.

Sur la formation des pyrimidone: p. 1564 ; — 12.7.97). — En chauffant équimoléculaire de benzamidoxime et nique on obtient du *phénylpyrimidon* (Ruhemann, *ibid.*, t. 30, p. 820). Il y a la benzamidoxime à l'état de benzamit

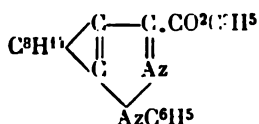
Sur quelques dérivés de la pipéridine: t. 30, p. 1584 ; 12.7.97). — La pipéridine morpholine lorsqu'on la chauffe entre SO^2H^2 conc. ; dans ce dernier cas, on obtient l'*acide* $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2.2\text{H}^2\text{SO}^4$, qui crist. en H^2O . La distillation d'un mélange de pipéridine et d'acétate de sodium fournit de la pipéridine sous forme de paillettes sol. dans l'eau. $\text{C}^4\text{H}^8(\text{AzCOCH}^3)^2$ se prépare en chauffant 1 mol. de pipéridine avec 4 mol. d'anhydride maléique, f. à 134° , sol. dans H^2O et l'alcool. sol. ale. de CS^2 et de pipéridine, $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2.\text{CS}^2$, ppté jaunâtre qui se sépare dans l'éther, le benzène, le chloroforme et le H^2S lorsqu'on le traite par HgCl_2 . En chauffant en vase clos vers 50° de pipéridine, on obtient un composé $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{Az}^2\text{C}^4\text{H}^9 \\ \text{Az}^2\text{C}^4\text{H}^9 \end{smallmatrix} . 4\text{HCl}$ qui se décompose dans H^2O , mais non dans les dissolvants. La pipéridine s'unit directement à l'aldéhyde formique, en vase clos, vers $60-70^\circ$ des combinaisons peu stables. Celle de $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{Az}^2.2\text{C}(\text{H}^2\text{O})$; elle se décompose et

Action de l'oxalate d'éthyle sur la pipéridine: (Am. chem. Journ., t. 19, p. 1584 ; 12.7.97).

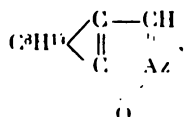
camphoryloxalique C^8H^{14} $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ | \\ \text{CH-CO-CC} \end{smallmatrix}$

agir 1 mol. d'éther oxalique sur 1 1/2 mol. de camphre en présence de Na (1/2 mol.) et de ligroïne sèche. Les rendements sont moins bons si l'on emploie C^2H^5ONa . Une partie du camphre est transformée en bornéol. L'éther camphoryloxalique n'est pas ac. et ne forme pas de dérivé cuivrique. Les alcalis le saponifient à chaud. La phénylhydrazine en solution étherée donne une phénylhydrazone

$\text{C}^6\text{H}_5 \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}=\text{CO}^+\text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{cases} \text{Az. AzH.C}^6\text{H}_5$, qui crist. dans un mélange d'alcool méthylique et d'éther en petites aiguilles f. à 212° , sol. dans l'alc., peu sol. dans l'éther et C^6H_6 ; NaOH ne l'attaque pas à froid; coloration pourpre avec AzO^+H concentré; pas de coloration avec FeCl_3 et l'alcool. — HCl gazeux la transforme en *éther camphylphénylpyrazolcarbonique*



aiguilles blanches f. à 114°, sol. dans l'alc. et l'éther, insol. dans NaOH et SO^2H^2 dilué; coloration jaune avec AzO^3H concentré. KOH alcool. saponifie cet éther. L'ac. *camphylphénylpyrazolcarbonique* crist. en aiguilles f. à 197°, peu sol. dans H^2O et la ligroïne, sol. dans les autres diss. organiques et les carbonates alcalins. Pas de coloration avec AzO^3H , coloration rougeâtre avec FeCl^3 et l'alc. Les sels métalliques sont ins. et amorphes. — L'ac. *camphoryloxalique* $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}^4$ est stable vis-à-vis des alcalis, peu sol. dans H^2O bouillante; prismes hexagonaux. La sol. alcaline décolore KMnO^4 . Le sel de Ca est un ppté blanc floconneux, sol. dans l'ac. acétique, ins. dans AzH^3 . — L'ac. s'unit à froid à l'hydroxylamine en présence de Na^2CO^3 pour donner l'oxime correspondante, qui crist. dans l'éther en aiguilles brillantes ou en tables f. à 146°,5 en se décomposant; sol. dans H^2O et l'alcool, presque ins. dans la ligroïne et SO^2H^2 dilué, sol. dans les alcalis et les carbonates alcalins qui ne la décomposent pas à chaud. Chauffée avec un mélange d'ac. et d'anhydride acétique, l'oxime se transforme en *camphylisoxazol*



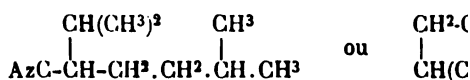
sig. 1. à 125°, qui se subliment déjà à 70°; sol. dans l'ac. acétique,

l'éther, l'alcool, le toluène, H^2O et $NaOH$ à tion avec AzO^3H ni $FeCl^3$.

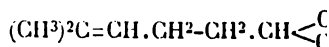
Recherches sur les terpènes; O. WALI
t. 296, p. 120-133; 3.5.97). — TRANSF. DE CITRONELLAL. — *Ac. menthonénique* (décylation du menthonitrile (par éthylate de acide $C^{10}H^{17}CO^2H$, l'ac. menthonénique q $D_{20} = 0,918$; $n_D = 1,45109$; son oxydation en un acide bibasique fus. à $81-84^\circ$ et disti $C^7H^{12}O^2$, qui paraît être l'ac. β -méthyladipi



Suivant la place où se fait la rupture du no thonitrile doit être



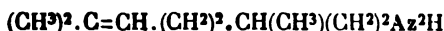
Dans le 1^{er} cas, l'oxydation de l'ac. co *isopropylsuccinique*, ce qui n'est pas; rest l'ac. menthonénique doit avoir la constitu mann et L. Schmidt, à l'ac. citronellique



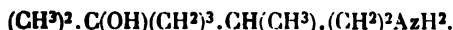
Néanmoins, les nitriles menthonique et c taines différ. dans leur propr. phys. Les a distillent l'une et l'autre à $165-167^\circ$ (12^{mm}), sont différ.; l'amide menthonénique fonc citronellique déjà à $82-83^\circ$; $\alpha_D + 0^\circ, 25,6'$ fondent à $257-261^\circ$ et 257° ; $D = 0,918$ et $1,4545$ (Semmler). Il y a donc entre ces de qui tient peut-être à la position de la doubl

Acide décylique $(CH^3)^2CH-(CH^2)^3-CH(Cl$ tion de cet acide a été observée dans l'acti un peu d'eau, à $220-230^\circ$ sur la menthonox plique par la production simultanée de $AzF 251^\circ$. *Sel d'argent* $C^{10}H^{19}CO^2Ag$. *L'amide* dans l'eau bouill. ou dans l'éther en lamell 109° . Cet acide paraît être accompagné d

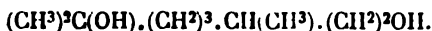
dont on a obtenu le sel $C^{10}H^{19}O^3Ag$. — L'auteur a signalé précéd. 2 bases produites par réd. du menthonitrile [*Bull.*, (3), t. 12, p. 1079], la menthonylamine et l'oxyhydromenthonylamine (non volatile avec la vapeur d'eau). Elles ont pour constit.



et



Quant à l'alcool $C^{10}H^{19}OH$, que l'auteur nomme *menthocitronellal*, il est représenté par $(CH^3)^2C:CH.(CH^3)^2.CH(CH^3)(CH^3)^2OH$. Traitée par AzO^2H , l'oxyhydromenthonylamine fournit le *diméthylglycol* ou *diméthyl-2.6-octandiol-2.8*



Ce glycol est une huile épaisse distillant à 153-156° (19^{mm}); chauffé avec SO^4H^2 ét., il perd H^2O et donne l'alcool $C^{10}H^{19}OH$. — *Menthocitronellal* $C^9H^{17}COH$. Il se produit lorsqu'on traite le menthocitronellol $C^{10}H^{19}OH$ en sol. acétique par CrO^3 . Il distille avec la vap. d'eau et bout vers 200° (à 86-88° dans le vide); $D=0,8455$; $n_D=1,43903$ à 20°. Traité par l'ac. pyruvique et la β -naphtylamine [Dœbner, (3), t. 12, p. 757], il donne l'acide *citronellal- β -naphtocinchoninique* fus. à 214-215°.

La *semicarbazone* $C^{11}H^{21}Az^3O$ du menthocitronellal fond à 85-87° et après une seconde cristallisation à 88°,5. Elle est très probablement identique avec la semicarbazone du citronellal naturel qui, d'après Tiemann et Schmidt, fond à 82°,5. ED. WILLM.

Emploi de l'iodure de bismuth pour l'isolement des bases organiques; E. JAHNS (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 151). — L'auteur recommande l'emploi de la solution d'iodure de bismuth dans KI qui, contrairement à l'opinion de Dragendorff, peut donner des précipités stables; il indique les divers modes de préparation du réactif et montre par des exemples sa sensibilité comparée à celle des autres réact. des bases organiques. C. MATIGNON.

Action d'un courant sur quelques alcaloïdes; H. POMME-REHNE (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 364). — 1° La caféine en solution acidulée par SO^4H^2 donne de l'ac. amalique, de l'ac. formique, des bases AzH^3 et AzH^2CH^3 ; la décomposition électrolytique serait représentée par



CO^2 ne se dégage pas; il est réduit à l'état de HCO^2H . 2° La morphine donne du sulfate d'oxydimorphine et des corps à réactions colorées qui n'ont pu être isolés. 3° La quinine paraît fournir la thalléioquine ou une substance voisine.

C. MATIGNON.

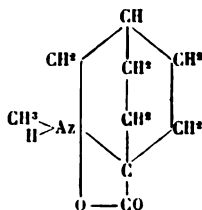
Action de la bromacétophénone sur la strychnine; Hans RUMPEL (*Arch. d. Pharm.*, t. 285, p. 398). — La strychnine et la bromacétophénone, dont le procédé de prép. est amélioré, s'unissent moléc. à moléc. $\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{Az}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5\text{COCH}^2\text{Br} \cdot \text{H}^2\text{O}$. Ce produit, mis à digérer sur AgCl , remplace son Br par Cl et donne $\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{Az}^2\text{O}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^5\text{COCH}^2\text{Cl}$.

C. MATIGNON.

Sur une réaction de la quinine; F. S. HYDE (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 331; 18.2.97). — La quinine peut être reconnue par le procédé suivant : On prend 0,003-0,005 gr. de sulfate de quinine dissous dans 5 cc. H^2O et additionné de 1 goutte de SO^4H^2 dilué, on ajoute une sol. filtrée de chlorure de chaux, jusqu'à ce que la fluorescence eût disparu et que la liqueur ait pris une coloration jaune d'or. On ajoute alors quelques gouttes d' AzH^3 à 30 0/0 et l'on observe une coloration vert émeraude qui passe au rouge sang par addition d' H^2SO^4 dilué.

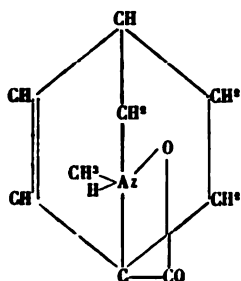
P. FREUNDLER.

Sur l'hydroecgonidine; R. WILLSTAETTER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 702; 12.14.97). — L'anhydroecgonine $\text{C}^9\text{H}^{13}\text{AzO}^2$, se réduit par Na en sol. amylique en donnant la base $\text{C}^9\text{H}^{15}\text{AzO}^2$ qui est saturée et à laquelle l'auteur donne le nom d'hydroecgonidine et la form. de constitution :

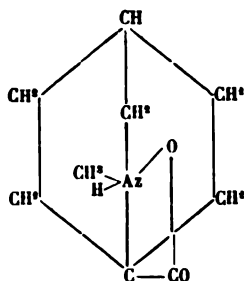


form. dérivée de celle de Merling-Einhorn pour l'anhydroecgonine. La nouvelle base est crist. neutre, plus stable que l'anhydroecgonine, donne avec les ac. minér. des sels bien crist. et, par sa fonction bêtaïne, des éthers liq. distillant sans décomp. sous press. red. Tandis que l'ecgonine et l'anhydroecgonine sont optiquement act. l'hydroecgonidine est inact. en raison de ce que la saturation du

noyau hydrobenzénique détruit l'asymétrie des deux C qui expliquent l'act. de l'anhydroecgonine :

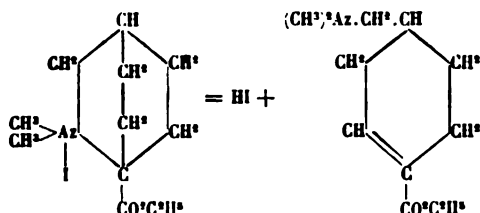


Anhydroecgonine.



Hydroecgonine.

L'éther éthyl. de l'hydroecgonidine est une base tert. forte, fixant CH_3I avec énergie. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{CO}^+\text{C}^+\text{H}_5.\text{AzCH}_3.\text{CH}_3\text{I}$ ainsi formé donne deux sels doubles d'or caract., se dédouble par les alcalis aq. sans former de $(\text{CH}_3)_3\text{AzH}$ mais en donnant, déjà à froid, surtout à chaud, HI et l'éther éthyl. de la méthylhydroecgonidine :



L'éther précédent diffère du corps initial par un groupement CH_3 . C'est une base tert. instable vis-à-vis de KMnO_4 , c'est-à-dire non saturée. Si on adopte pour l'ecgonine la position assignée au CO^+H par Einhorn, l'éther de la méthylhydroecgonidine sera l'éther éthyl. de l'ac. tétrahydro-p.-diméthylbenzylaminécarbonique, ayant une double liaison en position Δ^1 . Le mode de décomp. de l'iodométhylate précédent semblerait en faire non un iodure d'ammonium mais l'iodhydrate d'une base tertiaire méthylée ; cette opinion doit être écartée ; l'anhydroecgonine, base tertiaire, ne peut, en effet, après réduction et en conservant son noyau, donner qu'une combin. avec Az tertiaire, c'est-à-dire fixer seulement CH_3I . Si la réduction provoquait une ouvert. du noyau, l'hydroecgonidine $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{AzO}^+$, ne serait pas un comp. saturé. En admettant un Az tertiaire combiné, dans cette base, on s'explique qu'elle soit sans action sur $\text{Az}(\text{O}^+)\text{H}$. — L'éther éthyl. de la méthylhydroecgonidine fixe CH_3I en donnant un iodure d'amm. correspondant à l'iodure de triméthylpipérylium.

Il diffère de l'iodométhylate cité plus haut en ce qu'il n'est pas dédoublé par les alcalis aq. étend. Les alcalis caustiques, en sol. conc. le dédoublent, à chaud, en donnant $(CH_3)_3Az$ et un ac. non saturé $C^8H^{10}O^2$. Cet ac. crist. contient deux at. d'H de plus que les ac. p.-méthylènedihydrobenzoïques qui résultent de l'ecgonine et de l'anhydroecgonine avec séparation de CH_3I . On peut le considérer comme un ac. dérivé de l'hydrotropilidène C^7H^{10} . L'auteur étudie sa constitution, sans conclure. — La déméthylation de l'hydroecgonidine montre que l' Az fait partie du noyau, comme dans la pipéridine.

A. DESGREZ.

La corydaline ; J. Johnston DOBBIE et Fred MARSDEN (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 657; 6.97). — *Action de AzO^3H .* — La corydaline, traitée par AzO^3H , se transforme d'abord en nitrate difficilement soluble. En continuant l'action de la chaleur, la solution rougit et ne préc. plus par AzH^3 . Par refroidissement, on peut recueillir des cristaux de nitrate de déhydrocorydaline; mais si l'on poursuit l'oxydation, il se forme un acide fus. à 218° qu'on appellera provisoirement acide corydique. La liqueur mère contient, en outre, de l'acide oxalique et une petite quantité d'un acide azoté fus. à 208° .

Nitrate de corydaline. — Cristaux tabulaires, ne contenant pas d' H^2O de crist. Formule : $C^{22}H^{20}AzO^4 \cdot AzO^3H$.

Déhydrocorydaline et ses dérivés. — Le nitrate de déhydrocorydaline se présente sous forme de cristaux jaunes, fus. à 237° . Formule : $C^{22}H^{25}AzO^4 \cdot AzO^3H$. L'iodhydrate et d'autres dérivés d'une base probablement identique ont été obtenus par Ziegenbein et Schmidt. La base libre est fus. à $118-120^\circ$, forme un chloroplatinate et s'unit au chloroforme en un comp. incolore.

Les solutions de la base colorent en vert le papier de tournesol bleu. Par réduction, elle donne la corydaline. Inversement, la corydaline, finement pulvérisée et maintenue pendant plus. jours au contact de l'air, à temp. élevée, s'oxyde en déhydrocorydaline.

Acide corydique $C^{18}H^{17}AzO^6 + \frac{1}{2}H^2O$. — Fus. à 218° avec déc. Facil. sol. dans H^2O chaude et alcool. Contient deux groupes méthoxyle; fournit avec IH conc. un dérivé phénolique.

Action de MnO^4K sur l'acide corydique. — Il se forme plusieurs acides. La précipitation fractionnée à l'aide de l'acétate de Pb permet de les caractériser.

Le premier et le moins soluble fond à 228° et contient deux groupes méthoxyle. On en obtient ensuite deux autres. L'un, non azoté, fusible à 172° , est l'ac. hémipinique; l'autre, azoté, fond à 208° . La formation d'ac. hémipinique indique la présence de deux

noyaux benzéniques dans la corydaline, l'oxydation de l'un des noyaux donnant l'ac. corydique.

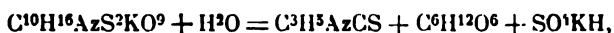
Le second acide, fus. à 208°, est un produit constant d'oxydation de l'ac. corydique et de ses dérivés. Il est facil. sol. dans H²O chaude et alcool, ne contient pas de groupe CH³O et répond à la formule C⁹H⁷AzO⁶ + H²O.

Quand les sels de Pb des 3 acides précédents ont été isolés, une dernière précipitation sépare un 4^e produit d'oxyd., f. à 243°, cont. CH³O.

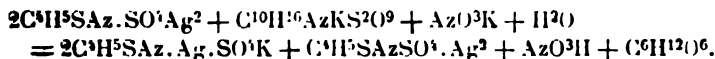
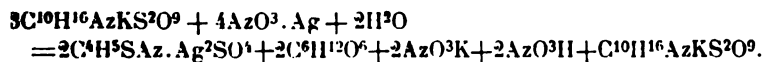
Les résultats précédents, discutés dans un autre mémoire, serviront de base à la constitution de la corydaline. H. COPAUX.

Sur les graines de moutarde noire et de moutarde blanche; J. GADAMER (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 44). — Long mémoire divisé en 2 parties correspondant à chacune des deux graines. Chaque partie débute par l'historique des produits déjà isolés.

1^{re} PARTIE. — *Sinigrine*, glucoside de la moutarde noire, étude complète de ses propriétés physiques; $[\alpha]_D = -15^\circ, 13$ à $15^\circ, 43$, F. 126-127°, etc., de sa composition C¹⁰H¹⁶AzS²KO⁹ + H²O, de sa décomposition sous l'influence de la myrosine, du nitrate d'argent, de BaCl², Ba(OH)² et AzH³. La myrosine décompose la sinigrine en glucose, sénévol C³H⁵AzCS et SO⁴KH :



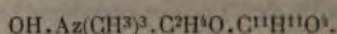
les diverses circonstances de cette fermentation ont été approfondies : 1° l'action varie avec la quantité de myrosine, mais ne lui est pas directement proportionnelle, de petites quantités sont relativ. plus actives; 2° elle se passe surtout pendant la 1^{re} heure, le SO⁴KH formé limitant l'activité de la myrosine, activité qui reparait après neutralisation du sel; 3° l'addition de carbonate de soude ne gêne pas la production de sénévol quand la quantité de ce sel est seulement suffisante pour la neutr. du bisulfate; 4° on déduit de là les conditions de préparation du sénévol. Les prop. de la sinigrine s'accordent avec la formule C⁴H⁵AzS< $\begin{smallmatrix} S(O)^4K \\ C^6H^{11}(O)^5 \end{smallmatrix}$. L'AzO³Ag en excès provoque les réactions :



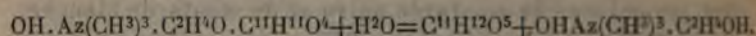
2^e PARTIE. — *Sinalbine*, glucoside de la moutarde blanche,

F. 83-84° [α]_D = -8°, 23', composition $C^{30}H^{42}Az^2S^2O^{15}.5H^2O$; la myrosine et le nitrate d'argent la décomposent comme la sinigrine; avec la myrosine, on obtient le sénévol $C^6H^4(OH)_{(1)}CH^2AzCS_{(1)}$

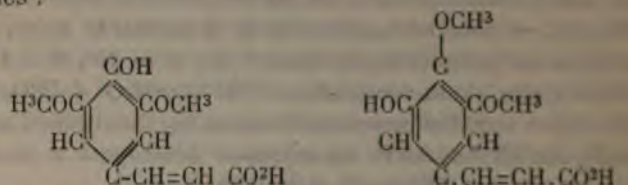
$C^{30}H^{42}Az^2S^2O^{15} + H^2O = C^7H^2O.AzCS + C^6H^{12}O^6 + C^{16}H^{24}AzO^5SO^4H$
et la sinapine $C^{16}H^{23}AzO^4$ de constitution probable



Le mémoire se termine par la monographie de certains sels de la sinapine (nitrate, chlorure, bromure, iodure, sulfates, etc.) et par une étude approfondie de l'ac. sinapique $C^{11}H^{12}O^5$, résultant de la saponification de la sinapine



Les propriétés de l'ac. sinapique lui font attribuer l'une des deux formules :



G. MATIGNON.

Sur les alcaloïdes des graines de lupin; Ernst SCHMIDT (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 192). — Examen historique des travaux antérieurs. Les bases préexistant dans ces graines sont la *d*-lupanine $C^{15}H^{24}Az^2O$, la *i*-lupanine, la lupinine $C^{21}H^{40}Az^2O^2$ et la lupinidine $C^8H^{15}Az$. Le lupin bleu contient la *d*-lupanine, le lupin blanc, la *d*- et la *i*-lupanine, le jaune et le noir la lupinine et la lupinidine.

G. MATIGNON.

La lupanine du lupin blanc; Sherman DAVIS (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 199). — L'auteur indique en détail les procédés d'extraction des deux alcaloïdes contenus dans la graine : 1° la *d*-lupanine $C^{15}H^{24}.Az^2O$ fondant à 44°, identique avec la lupanine liquide, la lupanine déliquescence de Soldani et la *d*-lupanine des graines de lupin bleu; 2° la lupanine inactive; il décrit minutieusement les sels de ces deux bases en particulier, les combinaisons avec HCl, HBr, HI, $HClAuCl^3$, $2HCl.PCl^4$, leurs iodométhylates et leurs sulfocyanates. La solution de sulfocyanate de *i*-lupanine laisse déposer des cristaux droits et gauches correspondant aux *d*- et *i*-

panines, ce qui a permis d'isoler la *l*-lupanine fondant à 42-44° et de préparer quelques-uns de ses sels. Les *d* et *l*-lupanines F. par les deux 44°, se combinent en donnant la *i*-lupanine, F. 99°.

C. MATIGNON.

La lupanine du lupin bleu; Sherman DAVIS (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 218). — L'isolement de la base active des graines de lupin bleu, la préparation des sels, chlorhydrate, bromhydrate, iodhydrate, iodométhylate, chloroplatinate, l'examen de leurs propr. phys., en particulier de leur forme cristallographique, permet d'identifier la lupanine active des graines de lupin bleu avec la *d*-lupanine des graines de lupin blanc. En outre, l'étude approfondie des liqueurs mères établit la non-existence de la *l*-lupanine.

C. MATIGNON.

Sur la *d*-lupanine; Sherman DAVIS (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 229). — Les propriétés chimiques de la base sont approfondies dans le but de fixer sa constitution : 1° AzH^3OH et $\text{AzH}^3.\text{AzHC}^6\text{H}^5$ sont sans action; 2° la méthode de Zeisel n'indique pas le groupe OCH^3 ; 3° le chlorure d'acétyle n'introduit pas de radical acétylé, donc pas de OH; 4° HCl fumant n'enlève pas d'eau à la base; 5° le Br en sol. alc. la décompose en 2 nouvelles bases $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{AzO}$ et $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{AzO}$ renfermant chacune 1HO. La formule de la lupanine est de la forme $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{Az-O-C}^8\text{H}^{14}\text{Az}$.

C. MATIGNON.

Sur les alcaloïdes du lupin blanc; A. SOLDAINI (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 368). — Réclamation de priorité de l'auteur à la suite des travaux précédents. La note contient en outre quelques faits nouveaux concernant les 2 bases $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{AzO}$ et $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{AzO}$, produits de décomposition de la lupanine.

C. MATIGNON.

Sur la lupinine et la lupinidine du lupin jaune; L. BEREND (*Arch. d. Pharm.* t. 235, p. 262). — 1° La lupinine $\text{C}^{21}\text{H}^{40}\text{Az}^2\text{O}^2$, Eb. 67-68°, tourne à gauche ainsi que ses sels, le chlorhydrate, le chloroplatinate, le chloraurate. Le Br est sans action sur la base; P^2O^5 la déshydrate en formant la dianhydrolupinine $\text{C}^{21}\text{H}^{34}\text{Az}$, l'anhydride acét. indique la présence de 2OH que PCl^5 enlève en y substituant 2Cl; 2° la lupinidine est caractérisée par ses principaux sels $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{Az.H}^2\text{SO}^6$, $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{Az.HCl}$, $\text{C}^8\text{H}^{15}\text{Az.HBr}$, etc.; les iodures alcooliques ne donnent rien d'intéressant avec la base libre

C. MATIGNON.

Alcaloïdes du lupin noir; K. GERHARD (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 342). — 1° Les graines de lupin noir contiennent deux bases, l'une liquide, l'autre solide; 2° la base solide est identique avec la lupinine des graines de lupin jaune; 3° l'alcaloïde liquide est la lupinidine du lupin jaune; 4° ces bases admettent les formules établies par Berend.

G. MATIGNON.

Alcaloïdes du lupin vivace (*Lupinus polyphyllus*); K. GERHARD (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 355). — L'auteur a isolé une base dont les propr. et celles de ses sels concordent avec les propr. de la *d*-lupanine obtenue par Davis, du lupin blanc et du lupin bleu. La formule établie par Davis $C^{15}H^{24}Az^2O$ est confirmée.

G. MATIGNON.

Alcaloïdes des graines de lupinus affinis (*L. albo-coccineus* *L. cruikshanski*, *L. moritzinaus*, *L. mutabilis*, *L. pubescens*); K. GERHARD (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 363). — La détermination, faite par la méthode de Keller de la lupanine contenue a donné : *Lupinus affinis*, 0,558 0/0; *L. albo-coccin.*, 0,865 0/0; *L. cruiks*, 1,329 0/0; *L. moritz*, 0,788 0/0; *L. mut.*, 1,175 0/0; *L. pubesc.*, 1,312 0/0.

G. MATIGNON.

Principes de la racine de l'*Ononis spinosa* L; H. THOMS (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 28). — L'auteur étudie l'onocérine de Hlasiwetz et la caractérise comme un alcool secondaire diatomique $C^{26}H^{44}O^2$ ou $C^{26}H^{42}(OH)^2$, F. 232°, donnant des dérivés diacétylé et dibenzoylé; il propose de substituer le nom d'onocol à celui d'onocérine. Oxydé par le mélange chromique, l'onocol donne une dicétone cristalline, F. 186-187°, l'onocétone $C^{26}H^{44}O^2$, caractérisé par l'hydrazone $C^{26}H^{40}(Az-AzHC^6H^5)^2$, la cétoxime $C^{26}H^{40}(AzOH)^2$ et la semicarbazone $C^{26}H^{40}OH.AzH.CO.AzH^2$. L'oxydation plus avancée de l'onocétone fournit des résultats variables avec la T., la quantité d'oxydant, la durée de l'action; on a pu isoler, parmi ces produits d'oxydation, les ac. butyrique, acétique, un ac. $C^{20}H^{30}O^4$ et un autre monobas. $C^{20}H^{30}O^5$. Ces propr. rapprochent l'onocol de la cholestérine $C^{26}H^{44}O$, qui n'en diffère que par 1 atom. d'O.

G. MATIGNON.

Sur la phytostérine; H. THOMS (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 39). — Les deux réactions colorées de la cholestérine, dues à Liebermann et à Hesse, sont appliquées comparativement à différentes phytostérines (cholestérines d'origine végétale), à l'onocol

et à ses produits d'oxydation, onocétone, ac. $C^{30}H^{30}O^5$. Les résultats positifs obtenus montrent que les réactions colorées ne sont plus caract. des alcools de cette série, mais s'appliquent aussi à leurs dérivés.

C. MATIGNON.

Recherches sur le Periploca græca ; Edouard LEHMANN (*Arch. de Pharm.*, t. 235, p. 157). — Le mémoire comprend : 1° l'étude anatomique de l'enveloppe et de la graine du periploca ; 2° des recherches physiques et chimiques sur un principe cristallisé retiré de l'écorce du periploca, la périplocine de formule $C^{30}H^{48}O^{12}$. Les ac. étendus décomposent la périplocine en périplogénine $C^{24}H^{34}O^5$, glucose et eau :

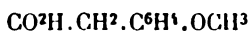


Sur la carpéine ; L. van RIJU (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 332). — La carpéine, retirée des feuilles sèches du *Carica papaya* L, a pour form. $C^{14}H^{35}AzO^3$; CH^3I en excès la transforme en méthylcarpéine en même temps qu'on obtient l'iodométhylate de cette dernière. C^6H^5COCl ne paraît pas agir sur la carpéine et son dérivé méthylé, mais fournit un corps cristallisé avec la nitrosocarpéine ; MnO^4K donne deux produits d'oxydation acides. L'auteur signale dans les mêmes feuilles un glucoside, le carposide. C. MATIGNON.

Sur l'essence de livèche ; R. BRAUN (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 4). — Étude sur les propr. physiques de l'essence, sur son action vis-à-vis certains réactifs : I, Br, $CaCl^2$, K, SO^4H^2 , AzO^3H étendu, SO^4KH , chlorure de platine, etc. et sur sa composition. L'auteur a pu isoler : 1° $C^{10}H^{18}O$ semblable au cinéol, mais ne donnant pas de comb. solide avec HCl , HI et le Br ; corps inactif, Éb. 178° ; 2° $C^{10}H^{16}$, Éb. 176° $[\alpha]_D + 5^\circ$, propr. voisines de celles du limonène, pas de comb. solides avec HCl , HI et Br ; 3° $C^5H^{10}O^2$ ac. isovalérianique ; 4° l'ac. acétique comme produit d'oxydation ; 5° l'ac. benzoïque.

C. MATIGNON.

Sur l'essence de basilic ; J. BERTRAM et H. WALBAUM. — Les auteurs ont d'abord étudié une essence provenant de la Réunion ; elle consistait surtout en méthylchavicol $CH^3 \cdot CH \cdot CH^2 \cdot C^6H^4 \cdot OCH^3$, qui a donné par oxydation les acides homoanisique



et anisique $CO^2HC^6H^4OCH^3$. La teneur de l'essence en méthyl-

chavicol, déterminée par dosage des gro méthode de Zeisel, serait de 60 0/0. Les pro vés sont : 1° le pinène $C^{10}H^{16}$, caractérisé p F. 123° ; 2° le camphre $C^{10}H^{16}O$, donnant 3° le cinéol $C^{10}H^{18}O$, reconnu par la réa l'iodol et par sa combinaison avec HBr. L'e rée de feuilles fraîches de basilic diffère l priétés et son odeur, de celle de la Réunion ment 25 0/0 de méthylchavicol, du cinéol composé de nature alcoolique dont on n'a pu de matière.

Sur l'asa foetida ; J. POLASEK (*Arch. d.*

— L'auteur étudie la résine de la gomm portion principale de la résine, soluble dan par l'éther férulique de l'asarésinotannol dont on a pu obtenir les dérivés benzoyl acétylé $C^{24}H^{32}O^5.CH^3CO$. L'ensemble des r la gomme-résine par la composition suivant

Résine soluble dans l'éther (ferulate d'asar

Résine insoluble dans l'éther (asaresinotar

Gomme.....

Huile étherée (essence d'asa foetida).....

Vanilline.....

Acide férulique libre $C^{10}H^{10}O^4$

Humidité.....

Impuretés.....

Sur l'huile de ricin ; Hans MEYER (*A*

p. 184). — L'auteur donne un moyen connu dioxystéarique des ac. de saponification de sente ensuite quelques observations sur les (*Bull. Soc. chim.*, 3° série, t. 13, p. 240).

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Nouvel appareil pour déterminer la graisse des savons; G. SETTO (*Boll. chim. Farm.*, t. 36, p. 225; 15.4.97). — Voir le mémoire original et la figure qui l'accompagne. G. F. JAUBERT.

Nouveau four électrique cylindrique; Demetrio HELBIG (*Memorie della Accademia dei Lincei*, t. 4, p. 314, 2.5.97). — Ce four électrique consiste en un cylindre de charbon de 50 cm. de long, de m. de diamètre intérieur et dont les parois ont 0^{cm},5 d'épaisseur. Les deux extrémités du tube sont encastrées dans deux blocs de fer sur lesquels sont fixées les bornes amenant le courant. — Le tube est entouré d'amiante comprimé ou de poudre de gnésie. Avec un courant de 40 volts et 250 ampères, un tube en porcelaine de Bayeux arrive à l'état pâteux en 6 minutes. — Si l'on opère avec un courant constant, on obtient une température uniformément constante pendant un très long temps. G. F. JAUBERT.

Nouvel uréomètre pour cliniques; C. E. della TORRE (*Annali chim. Farm.*, t. 25, p. 196; mai 1897). — Voir le mémoire original et la description et le dessin. G. F. JAUBERT.

La théorie de la pression osmotique et l'hypothèse de la dissociation électrolytique; H. CROMPTON (*Chem. Soc.*, t. 74 et p. 925-946; 1.8.97). — D'après la théorie bien connue de van Hoff, une substance dissoute dans un grand excès d'un liquide, exerce une pression osmotique égale à la pression qu'exercerait la même quantité du corps dissous s'il occupait à l'état gazeux un volume égal à celui qu'occupe sa dissolution, de telle sorte qu'en reliant π la pression osmotique et P la pression gazeuse, on a :

$$\pi V = PV = RT.$$

On a fait cette loi a été déduite des seules expériences de Pfeffer sur la pression osmotique du sucre, ce qui peut sembler insuffisant.

Arrhénius a donné plus tard une démonstration de cette formule (*Arkiv. f. fys. Ch.*, 1889, t. 3, p. 115), en partant de la loi expérimentale de Raoult sur les tensions de vapeur. Mais cette démonstration

sociées à la vapeur, x le nombre de molécules du corps
sociées dans la dissolution, à la formule

$$\pi V = RT \frac{x}{ax_1}.$$

Dans le cas de la solution aqueuse du sucre, a di
l'unité et x est sans doute égal à x_1 . Ce serait donc par
coïncidence heureuse que la loi de van t'Hoff se tro
dans ce cas. Elle n'est vraie, en réalité, que pour les c
lécules non associées, c'est-à-dire monomoléculaires.

Cette considération des molécules associées donne
des anomalies apparentes que présentent les abaisseme
de congélation de certains dissolvants et en particulier
l'on répète le raisonnement de van t'Hoff, on arrive, p
sement moléculaire du point de congélation E , à la for

$$E.r = 0,0197 T^2 \frac{x}{ax_1}.$$

dans laquelle r est la chaleur latente de fusion. Poi
monomoléculaires, on retombe sur la formule de van t

renferme pas le terme $\frac{x}{ax_1}$ et qui est exactement véri

on le sait, dans le cas de nombreux composés organie
tenant à la catégorie des corps normaux de Ramsay,

tique des sels en leurs ions pour expliquer leurs abaisséments moléculaires anormaux est non seulement inutile, mais encore inadmissible. Elle exigerait, d'après la théorie qui vient d'être exposée, des abaisséments deux ou trois plus grands que ceux que l'on observe réellement. Il suffit de supposer que les sels en solution diluée sont monomoléculaires, ou tout au moins présentent un degré d'association inférieur à celui de l'eau. LE CHATELIER.

Théorie de la dissociation électrolytique dans un milieu différent de l'eau ; G. CARRARA (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, p. 207 ; 31.3.97). — L'auteur a poursuivi les recherches publiées en partie déjà dans la *Gazzeta chimica* (t. 26, I, p. 119) et donne aujourd'hui les résultats qu'il a obtenus en solution acétonique.

Laszcynski (*Zeit. f. Elektrochemie*, 1895, p. 57) a déjà fait quelques mesures de dissociation en solution acétonique, l'auteur les a reprises et complétées. Voici ses résultats :

CHLORURE DE LITHIUM.				IODURE DE POTASSIUM.				IODURE DE SODIUM.			
<i>v.</i>	μ_r	Diff.		<i>v.</i>	μ_r	Diff.	<i>m.</i>	<i>v.</i>	μ_r	Diff.	<i>m.</i>
22	6.06	"		128	115.49	"	0.758	236	126.30	"	0.818
64	8.97	2.69		256	130.52	15.03	0.850	512	133.52	7.22	0.934
128	12.07	3.30		512	141.08	10.65	0.920	1024	139.85	6.33	
256	17.06	3.99		1024	149.53	8.47	0.975	2048	128.48		
512	22.22	6.16		2048	153.60	4.05		∞	139.85		
1024	33.42	10.20		4096	153.41						
				∞	153.60						
μ_{∞} pour H ² O... 110.0				μ_{∞} pour H ² O..... 142.6				μ_{∞} pour H ² O..... 121.4			
μ_{∞} pour CH ³ OH. 77.2				μ_{∞} pour CH ³ OH... 97.63				μ_{∞} pour CH ³ OH... 89.77			

Dans ce tableau μ_r indique la conductibilité moléculaire à la dilution *v* ; *m* est le degré de la dissociation.

L'auteur donne encore les coefficients de dissociation en solution acétonique pour : l'iodure d'ammonium, l'iodure de tétraméthylammonium, l'iodure de tétraéthylammonium, l'iodure de triméthylsulfine, l'iodure de triéthylsulfine, l'acide trichloracétique.

Comme on le voit, les substances, qui sont le plus dissociées en sol. aq., ont précisément la plus petite conductibilité en sol. acétonique. L'auteur pense en outre que la petite conductibilité de certains acides énergiques, comme HCl et CCl₃COOH en solution acétonique, provient de la faculté que possèdent ces acides de donner des produits de condensation avec l'acétone.

Le chlorure de lithium conduit très p
Les auteurs supposent que LiCl donne u
tone, comme $(\text{LiCl} + \text{CH}^3\text{-CO-CH}^3)$.

La mesure de la dissociation, au r
électrique, dépend de deux facteurs :
solvant, qui transforme les agrégats i
simples puis en ions isolés ; 2° de la vit
au travers du solvant.

Cette vitesse de migration est probat
force d'attraction existant entre le solva

Ces deux facteurs, ou pour mieux di
même sens, c'est-à-dire toutes deux p
solution aqueuse. Une très grande forc
dans ce cas à une attraction faible entr
probablement autrement quand on opé
Dans ce cas ces forces sont de sens cont
sation, correspond une vitesse de migr
grande attraction entre solvant et ions.
teur conclut de ses recherches sur ces
la vitesse de migration est très grande,
possèdent une grande conductibilité, m
ciation elle-même est très petite. Ceci
riences où les valeurs limites μ_{∞} se lai
alors qu'à degré égal de dissociation, il
niques beaucoup plus diluées que les
thylalcooliques donnant le même résulta

On le voit par le tableau suivant :

Iodure de triéthylsulfine (degré de

Eau	
Alcool méthylique.....	
— éthylique.....	
— propylique normal.....	
— allylique.....	
Acétone.....	

Il en est de même pour l'iodure de pc

Iodure de potassium (degré de d

Eau	
Alcool méthylique.....	
Acétone.....	

On peut donc au moyen de cette dil
la force ionisante des solvants.

Coefficient de réfraction d'un mélange de deux liquides; F. ZECCHINI (*Gazz. chim., ital.*, t. 27, I, p. 358; mai 1897). — Les mesures ont été faites au moyen du spectromètre de Hildebrand pour la raie D, d'abord sur les corps purs, puis sur les mélanges suivants :

Alcool + CS ² ,	CS ² + C ² H ² I ² ,
Alcool + C ¹⁰ H ⁷ Br,	CS ² + C ¹⁰ H ⁷ Br,
Alcool + C ⁶ H ⁵ -CH=CH-CHO,	CS ² + anéthol,
- CS ² + sulfocyanure de phényle,	Anéthol + sulfocyanure de phényle,
CS ² + C ⁶ H ⁵ -CH=CH-CHO,	Anéthol + C ⁶ H ⁵ -CH=CH-CHO.

Quand les substances qui composent ce mélange ont un indice propre de réfraction très différent l'un de l'autre, on peut, au moyen de l'indice de réfraction du mélange, doser assez exactement la quantité totale de chacun des composants.

En employant la méthode de Pulfrich, on calcule d'après la formule

$$\frac{N - N_r}{N} = \alpha \frac{D - D_r}{D}$$

N = le coefficient de réfraction trouvé par l'expérience.

N_r = — calculé par formule.

D = densité trouvée par expérience.

D_r = — calcul.

α = constante en général = 1.

G. F. JAUBERT.

Chaleur produite par l'humectation des poudres solides; T. MARTINI (*Phil. Mag.*, t. 44, p. 205-206; 1.8.97). — Nouvelle série d'expériences sur la chaleur dégagée quand on mouille les poudres avec des liquides variés. Pour un charbon d'origine animale, les élévations de température maxima sont restées comprises entre 15 et 20° pour les liquides H²O, C²H⁶O, C⁴H¹⁰O, C⁶H⁶.CS².

Cette question avait été étudiée antérieurement par : Pouillet (*Ann. Chim. Phys.*, 2^e série, t. 20, p. 411); Cantorie (*Atti. del R. Inst. Lombardo.* ann. 1866); Melsens (*Ac. R. de Belgique*, ann. 1883); Chappuis, Wiedemann, Meissner (*Wied. Ann.*, t. 19, p. 21; t. 25, p. 145; t. 29, p. 114).

LE CHATELIER.

Racémisme et pseudoracémisme; F. S. KIPPING et W. J. POPE (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 989-1000; 1.8.97). — Les auteurs exposent dans ce travail une conclusion importante qui résulterait

de leurs recherches antérieures sur les dérivés du camphre et conduirait à modifier les idées aujourd'hui admises sur la nature des corps inactifs.

Ils appellent *racémique* toute variété inactive d'un corps qui diffère notablement de ses variétés actives par l'ensemble de ses propriétés, mais surtout par la forme cristalline et le point de fusion.

Ils appellent *pseudoracémique* ou inactif par compensation toute variété inactive très voisine par ses propriétés des variétés actives.

Il n'y a pas à tenir compte dans cette distinction des différences de solubilité.

Le fait nouveau mis en évidence est que les variétés racémiques et pseudoracémiques peuvent se transformer l'une dans l'autre d'une façon réversible par des changements de température. Les variétés actives et inactives d'un grand nombre de composés éprouvent par la chaleur des transformations polymorphiques réversibles qui souvent ne se correspondent pas, de telle sorte que dans un certain intervalle de température les variétés actives et inactives auront des propriétés semblables et elles ne les auront plus dans un autre.

D'autre part le racémisme et le pseudoracémisme peuvent s'échanger quand on passe des composés hydratés aux mêmes composés anhydres.

Ainsi, à la température ordinaire l'acide trans- π -camphanique inactif est pseudoracémique avec une molécule d'eau d'hydratation et est racémique à l'état anhydre. Mais le racémique anhydre éprouve sous l'action de la chaleur une transformation dimorphique qui le rend pseudoracémique et il a alors le même point de fusion 164-165° que les variétés actives.

L'anhydride transcamphotricarboxylique inactif est pseudoracémique à la température ordinaire et le reste jusqu'à son point de fusion; avant de l'atteindre il traverse trois transformations dimorphiques identiques à celles du corps actif.

Le π -bromocamphre inactif est racémique à la température ordinaire; il est cubique, tandis que les variétés actives ont une double réfraction énergétique. Sous l'action de la chaleur les variétés actives deviennent cubiques, et par suite le corps inactif se trouve être alors pseudoracémique. Il le reste jusqu'au point de fusion 98°, après avoir traversé avec les variétés actives une nouvelle transformation dimorphique.

Inversement les camphres chloro et bromosulfonés inactifs, qui sont pseudoracémiques à la température ordinaire, deviennent ra-

cémiques sous l'action de la chaleur ; ils fondent 30° plus bas que les variétés actives.

LE CHATELIER.

Polarisation rotatoire dans les sels dissous ; H. CROMPTON (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 946-951 ; 1. 8.97). — Tous les sels qui renferment un même élément doué de la polarisation rotatoire, base ou acide, possèdent en dissolution suffisamment diluée, la même rotation moléculaire. Ce fait a été invoqué à l'appui de l'hypothèse de la dissociation électrolytique des sels dissous, l'égalité du pouvoir rotatoire résulterait de ce que les dissolutions comparées renfermeraient le même ion actif en liberté.

Mais cette hypothèse n'est pas nécessaire, il suffit d'admettre, comme on y est déjà conduit par les pressions osmotiques, que les sels en liqueurs diluées sont monomoléculaires, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'association de plusieurs molécules entre elles. L'étude des composés monomoléculaires si nombreux dans la chimie organique, montre que toutes leurs propriétés sont additives ; il en est en particulier ainsi du pouvoir rotatoire.

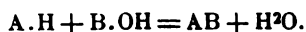
Par exemple, les éthers monoamyliques présentent un même pouvoir moléculaire rotatoire voisin de 4° ; les éthers diamyliques voisins de $2 \times 4^{\circ},5$ et les éthers triamyliques voisins de $3 \times 5^{\circ}$. Les éthers de l'acide valérique ont un même pouvoir rotatoire voisin de 17°.

Il arrive parfois que le pouvoir rotatoire d'un sel dissous varie rapidement avec sa concentration ; on peut l'expliquer en admettant l'association de plusieurs molécules du corps dissous. Si cette interprétation est exacte, les données correspondantes des mesures cryoscopiques ou ébullioscopiques doivent également être anormales. C'est bien là le fait qui avait été reconnu par M. Freundler.

LE CHATELIER.

Chaleur de neutralisation des acides et des bases en solutions diluées ; H. CROMPTON (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 951-956 ; 1.8.97). — La chaleur dégagée par la réaction d'un équivalent d'acide sur un équivalent de base est la même, quels que soient les acides et les bases en présence. Ce fait est un des arguments les plus frappants donnés en faveur de l'hypothèse de la dissociation électrolytique des sels. Il n'y aurait pas, en réalité, de combinaison de l'acide et de la base dont les ions resteraient libres, mais seulement d'un ion hydrogène et d'un ion hydroxyle avec formation d'une molécule d'eau. Ce serait la chaleur de formation de cette eau que l'on mesurerait dans tous les cas.

Cette hypothèse est inutile, il suffit d'admettre que les sels dissous sont à l'état monomoléculaire et de leur appliquer la loi connue des chaleurs de substitution qui a été établie dans l'étude des composés organiques. D'après cette loi, le remplacement de l'hydrogène dans un composé RH par un même radical M est accompagné d'un dégagement de chaleur qui est la même, quel que soit le radical R (1). Appliquant cette loi à l'action des bases sur les acides



on en déduit sans peine la loi d'invariabilité de la chaleur de saturation des acides et des bases en solutions diluées. Il est donc inutile de faire intervenir l'hypothèse de la dissociation électrolytique, puisqu'il suffit d'étendre aux composés minéraux une loi établie expérimentalement pour les composés organiques.

Si la chaleur de saturation des acides par les bases n'est pas nulle, comme l'est sensiblement celle des acides par les alcools, cela tient à ce que l'eau qui se forme ne reste pas à l'état monomoléculaire en raison de la concentration en eau de la dissolution. La quantité constante de chaleur dégagée est celle d'association de l'eau.

Dans les doubles décompositions des sels, il n'y a plus d'eau formée, et la loi de thermoneutralité se vérifie exactement, il n'y a plus de dégagement de chaleur.

LE CHATELIER.

Étude comparative des séléniates de potassium, rubidium et cæsium ; A. E. TUTTON (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 846-920; 1.8.97). — Étude très complète des propriétés physiques de ces trois sels isomorphes faite sur le même plan que l'étude antérieure du même auteur sur les trois sulfates correspondants. Voir quelques-uns des résultats numériques.

	POTASSIUM.	RUBIDIUM.	CÆSIUM.
Solubilité à 22° dans 100 d'Aq....	115	138.9	244.8
Paramètres crist. $a : b : c$	0.5731:1:0.7319	0.5708:1:0.7386	0.5700:1:0.7424
Densité à 20°	3.065	3.899	4.453
Volume moléculaire	72.02	80.32	91.67
Indice moyen de réfraction D.....	1.5396	1.5545	1.5697
Angle des axes D.....	76° 50'	68° 53'	71° 49'

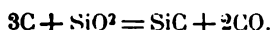
(1) Cette loi peut s'énoncer d'une façon plus générale en disant que dans les réactions de substitution entre corps monomoléculaires sans changement

Le séléniate de cæsium présente une particularité intéressante; l'angle et le plan de ses axes changent progressivement avec la température, de telle façon que le cristal devient deux fois uniaxe, une première fois vers 95° et une seconde à une température très élevée entre 700 et 800°.

LE CHATELIER.

Contribution à l'étude du carbone; Guilio TOLOMEI (*l'Orosi*, t. 30, p. 8; janvier 1897). — Fitzgerald a montré que les filaments des lampes à incandescence ne décomposent pas H^2SO^4 à chaud.

L'auteur a examiné ces filaments au microscope et a remarqué qu'ils sont recouverts de petits cristaux qu'il estime être du carborundum. — B. H. Blood a démontré, en effet, que ces filaments contiennent du silicium, et le carborundum prendrait naissance d'après l'équation :



L'auteur déduit de ses recherches que le carbone pur (toutes les impuretés ayant été éliminées par l'action du courant électrique) n'est pas attaqué par H^2SO^4 . — Il en est de même du carbone purifié, d'abord à chaud par un courant de Cl, puis ensuite par HF1.

G. F. JAUBERT.

Séparation de l'alumine et de la glucine; F. S. HAVENS (*Am. J. of. sc.*, t. 4, p. 111-115; 1.8.97). — Le procédé de précipitation de l'alumine déjà employé par l'auteur pour la séparation de ce métal et du fer, repose sur l'insolubilité complète du chlorure hydraté $\text{AlCl}^3\text{6H}^2\text{O}$ dans le mélange à volume égaux d'éther et d'acide chlorhydrique dissous quand ce mélange a été saturé à refus d'HCl gazeux. Le chlorure de glucinium comme le chlorure de fer reste en totalité dans la liqueur. Le précipité cristallin de chlorure d'aluminium est calciné après avoir été recouvert d'une couche d'oxyde de mercure pour éviter les pertes par volatilisation et l'alumine obtenue est pesée.

LE CHATELIER.

du nombre total de molécules en présence — et sans changement de l'état physique des corps — tout se passe comme si les différents radicaux qui se substituent les uns aux autres dégagent chacun une quantité fixe de chaleur, indépendante de la nature des combinaisons où ils entrent. La chaleur totale dégagée doit rester nulle, ce qui se vérifie approximativement dans un grand nombre de réactions semblables de la chimie organique.

LE CHATELIER.

Sur la détermination quantitative des amines dans leurs sels; N. MENSCHOUTKINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 241; 1897, fasc. 4). — En 1883 (même rec., t. 15, p. 95), l'auteur a donné un procédé de détermination quantitative : 1° de l'aniline et des bases qui ne donnent pas de réaction alcaline avec les indicateurs, par titrage avec une sol. aq. de BaO^2H^3 en présence de la phthaléine; 2° de AzH^3 dans ses sels par titrage avec une sol. de NaOH dans l'alcool à 95°, en présence de la phthaléine; 3° de la triéthylamine même dans ses sels par le procédé que pour AzH^3 . Cette méthode avait paru ne pas donner des résultats exacts avec toutes les amines, et l'auteur ne croyait pas possible de l'employer dans tous les cas. Des expériences récentes faites par B. Menschoutkine et par B. Dibowsky sur des produits parfaitement purs, il résulte que toutes les amines sont déplacées par des quantités équivalentes d'alcalis en sol. alc.; c'est ce qui a été vérifié sur les chlorhydrates de méthylamine, diméthylamine, triméthylamine, éthylamine, diéthylamine, triéthylamine, pipéridine, sur les bromhydrates de dipropylamine et de pipéridine. La méthode est donc générale; le mode opératoire est exactement celui qui a été indiqué dans le mémoire cité.

A. CORVIST.

Action de l'eau sous pression sur le quartz; G. SPEZIA (*Rendiconti Torino*, t. 31, p. 7; mai 1897). — D'après Pfaff, le quartz est soluble dans l'eau sous pression, il se dissoudrait à la temp. de 18° et sous une pression de 290 atmosphères; 1 part. de quartz dans 4700 part. d' H^2O .

L'auteur montre l'inexactitude de ces expériences : une plaque de quartz du Dauphiné a été soumise pendant 5 mois et 3 jours à la dissolution dans H^2O de 25° et sous une pression de 1750 atmosphères. Rien ne s'est dissous.

Même expérience : durée 5 mois et 5 jours, pression 1850 atmosphères. — Résultat nul.

G. F. JAUBERT.

Sur quelques minéraux du « Su Porru » en Sardaigne; D. LOVISATO (*Rendiconti dei Lincei*, 1897, t. 4, p. 111; 30.4.97). — Analyse d'un minéral voisin de l'épidote.

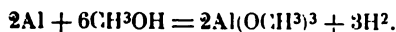
G. F. JAUBERT.

Heulandite barytique de Pula (Sardaigne); D. LOVISATO (*Rendiconti dei Lincei*, 1897, t. 4, p. 236; 4.4.97). — L'auteur donne l'analyse du minéral, puis examine les gisements de stilbite, chabasie, analcime, harmotome et laumontite en Sardaigne.

G. F. JAUBERT.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les alcoolates d'aluminium ; H. W. HILLYER [*Am. chem. Journ.*, t. 49, p. 597 (12.7.97) ; voy. *ibid.*, t. 49, p. 37]. — L'auteur étudie l'action des alcools méthylque, propylique et isopropylique sur Al. Cette action doit s'effectuer à l'abri de H^2O et en présence de chlorures anhydres, tels que $PtCl^4$, $HgCl^2$, $SnCl^4$, $FeCl^3$ et $AlCl^3$ fraîchement préparé. Le gaz HCl sec provoque également la réaction. Dans ce cas, on verse peu à peu une sol. alc. saturée de gaz HCl, sur Al recouvert d'alcool. On observe un dégagement de H et le liquide se prend en une masse gélatineuse. $SnCl^4$ peut être employé aussi en sol. alc. et réagit probablement grâce à la formation intermédiaire d'une combinaison moléculaire. $SnCl^4$ s'unit en effet à l'alc. isopropylique en donnant naissance au composé crist. $SnCl^4, 3C^3H^7.OH$. — L'action de l'alcool méthylque sur Al donne lieu à la formation d'une masse gélatineuse inf. et non distillable. Il se dégage aussi H :



L'alc. *propylique normale* réagit sur Al en présence de $SnCl^4$ en donnant H et Sn métallique. Le résidu distillé fournit un liquide ambré bouillant vers $235-255^\circ$, qui se solidifie par refroidissement et f. à 60° . La composition de ce liquide est $Al(OC^3H^7)^3$. — Avec l'alc. *amylique* on obtient un produit analogue bouillant vers 291° . L'alc. isopropylique ne fournit pas de produit bouillant sans décomposition. — La présence des chlorures métalliques ne semble pas nécessaire pour provoquer la décomposition de l'alc. par Al, à condition qu'il n'y ait pas d' H^2O en présence. P. FREUNDLER.

Les prétendus hydrates de l'alcool isopropylique ; T. E. THORPE (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 920-925 ; 1.8.97). — Les nombreux hydrates définis qui ont été mentionnés pour l'alcool isopropylique ne semblent avoir aucune existence réelle ; ce sont de simples mélanges d'eau et d'alcool dont la composition varie d'une façon continue avec les conditions des expériences.

LE CHATELIER.

Sur quelques dérivés de l'aldéhyde bromomaléique et de l'aldéhyde chloromaléique ; Henry B. HILL et Eugène T. ALLEN (*Am. chem. Journ.*, t. 49, p. 650 ; 8.9.97). — Lorsqu'on fait agir 3 mol. Br sur l'ac. pyromucique (1 part.) en sol. aq., et qu'on

ajoute du chlorhydrate d'hydroxylamine (0,26 part.), on obtient l'oxime de l'ac. bromo-2-butène-al-4-oïque-1 :



Cette oxime crist. dans H^2O bouillante en prismes sol. dans H^2O , l'alco. et l'éther, ins. dans les autres diss. organiques. Elle f. à 143° en se décomposant brusquement. H^2O à 110° en vase clos, la transforme en bromomaléate ac. d'AzH⁴. L'ac. bromomaléique f. à 129° ; le sel de Ba, $\text{BaC}^4\text{HBrO}^4, 2,5\text{H}^2\text{O}$ crist. en prismes; celui de l'oxime-acide mentionné plus haut, $\text{Ba}(\text{C}^4\text{H}^3\text{Br}.\text{AzO}^3)^2, 4\text{H}^2\text{O}$, crist. en longues aig. vitreuses sol. dans H^2O bouillante; le sel de Pb en aig. anhydres, et le sel d'Ag en petits crist. blancs. — L'éther méthylique $\text{C}^4\text{H}^3\text{Br}.\text{AzO}^3.\text{CH}^3$, obtenu en chauffant avec SO^4H^2 une sol. de l'oxime dans l'alco. méthylique, crist. en aig. incolores f. à 153° , sol. dans les dissolvants organiques sauf la ligroïne. — HCl dissout l'oxime en la transformant dans l'anhydride $\text{C}^4\text{H}^3\text{Br}.\text{AzO}^3$; celui-ci s'obtient plus facilement en dissolvant à froid l'oxime dans SO^4H^2 concentré et en pptant par H^2O glacée; aig. f. à 83° , qui subliment un peu au-dessus de 85° en se transformant en bromomaléiminide. — L'anhydride de l'oxime chloromuconique $\text{C}^4\text{HCl}^3\text{AzO}^3$ se prépare par un procédé analogue. Il crist. dans CS^2 en tables obliques f. à 77° , sol. dans les dissol. organiques, sauf la ligroïne froide. Chauffé doucement, il se transforme en bromomaléiminide. — En traitant l'oxime de l'ac. bromobutène-al-oïque par HBr concentré, on obtient AzH^4Br , l'ac. bromomaléique et à la longue l'ac. dibromosuccinique. Ce dernier se forme surtout en présence d'ac. acétique. Avec HCl, on obtient l'acide chlorobromosuccinique $\text{C}^4\text{H}^4\text{BrCl}.\text{O}^4$, en prismes quadratiques qui se décomposent sans fondre à 170° , et sont assez sol. dans H^2O et les diss. organiques. — L'éther de l'oxime fixe HCl en sol. alco. en donnant l'éther méthylique de l'oxime de l'ac. chlorobromobutène-al-4-oïque $\text{C}^4\text{H}^4\text{BrCl}.\text{AzO}^3(\text{CH}^3)$; prismes f. à 168° , sol. dans H^2O bouillante qui les décompose peu à peu. Avec HBr on obtient le dérivé dibromé correspondant $\text{C}^4\text{H}^4\text{Br}^2.\text{AzO}^3(\text{CH}^3)$ en prismes aplatis f. à 162° . En sol. dans CHCl^3 sec, l'oxime fixe Br^2 en donnant un dérivé tribromé $\text{C}^4\text{H}^4\text{Br}^3.\text{AzO}^3$, qui crist. en tables quadratiques ins. dans CHCl^3 , f. à 150° avec décomposition. — H^2O dissout ce composé en le transformant en oxime de la dibromacrooléine :



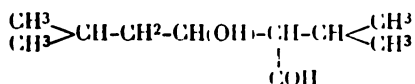
Cette oxime crist. en aig. f. à 104° , sol. dans les dissolvants organiques et les alcalis, peu sol. dans H^2O froide et les carbo-

nates. HCl dilué la décompose à chaud en donnant de l'hydroxylamine et de l'ac. dibromomaléique. La dibromacroléine n'a pas pu être isolée; AgOH la transforme en ac. $\alpha\beta$ -dibromacrylique (prismes f. à 84°). — En traitant l'ac. pyromucique par HCl conc. et MnO₂, à froid, et en ajoutant à la partie sol. dans l'éther, du chlorhydrate d'hydroxylamine, on obtient l'oxime de l'ac. chloro-2-buténal-4-oïque C⁴H⁴ClAzO³, qui se décompose à 150° en fondant. H²O bouillante dédouble cette oxime en ac. chloromaléique, f. à 111° (le sel de Ba a pour formule BaC⁴HClO⁴.2H²O); H²SO⁴ concentré froid la transforme dans l'anhydride C⁴H³ClAzO³; paillettes brillantes f. à 58°, sol. dans les dissolvants organiques sauf la ligroïne. En chauffant une sol. de l'oxime dans l'alc. méthylique avec SO³H² concentré, on obt. l'éther méthylique C⁴H³ClAzO³(CH³), en aig. f. à 130°, sol. dans l'alc. et H²O bouillante. En saturant de gaz HCl une sol. de l'oxime dans l'alc. méthylique, on obtient après quelques jours l'éther méthylique de l'oxime de l'ac. dichlorobutanal-oïque C⁴H⁴Cl²AzO³(CH³), f. à 135°, soluble dans l'alcool. HBr donne une combinaison analogue qui f. à 145°.

P. FREUNDLER.

Condensation de l'aldéhyde isovalérique (II); L. KOHN [*Mon. I. Ch.*, t. 18, p. 189-199 (15.4.97); voir *Bull.*, t. 16, p. 1630]. — **Valéraldol.** — On fait tomber de la potasse alcoolique à 10 0/0 dans du valéral maintenu à 10-15°; quand on a fait tomber 10 gr. de potasse dans 50 gr. de valéral, l'odeur de ce dernier a disparu. On lave à l'eau et on distille dans le vide (17 mm.); une certaine quantité de valéral inaltéré est entraîné dans la trompe; on obtient alors un liquide bouillant à 120-122°, possédant la composition du valéral; il n'y a rien au-dessus. Il est à remarquer que dans ce mode de polymérisation, il ne se fait ni le produit de Borodine bouillant à 80° dans le vide, ni le polymère bouillant à 140-146°.

Le composé bouillant à 120-122° est l'aldol du valéral

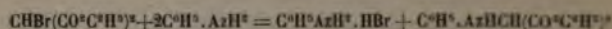


que l'oxydation transforme dans l'acide correspondant F. à 56°.

L'oximation de cet aldol fournit une oxime Eb. 169° sous 25 mm., accompagnée de l'oxime du composé C¹⁰H¹⁶O; le traitement de cette oxime par l'anhydride acétique lui enlève deux molécules d'eau et la transforme dans le nitrile C¹⁰H¹⁷Az fourni par l'aldéhyde C¹⁰H¹⁶O.

L. BOUVEAULT.

Sur quelques dérivés de l'acide malonique ; Richard S. CURTISS (*Am. chem. Journ.*, 19, p. 691 ; 8.9.97). — AzH^3 transforme les éthers chloromaloniques et bromomaloniques dans les diamides correspondantes. Avec une base plus faible, il y a substitution de Cl et Br par le résidu $AzHR$. Ainsi, en traitant à froid l'éther bromomalonique par l'aniline (3 mol.), on obtient de l'anilidomalonate d'éthyle :



prismes clinorhombiques verdâtres f. à 45°, sol. dans les dissolvants organiques et les alcalis, ins. dans H^2O et les ac. minéraux dilués. — $NaOC^2H^3$ donne un *dérivé sodé*, ins. dans l'alcool. — Br réagit lentement en sol. chloroformique. — En traitant l'éther anilidomalonique par HgO fraîchement ppté, à 100°, on obtient l'éther dianilidomalonique $(C^2H^3AzH)^2C(CO^2C^2H^3)^2$ qui crist. en aiguilles blanches soyeuses, f. à 117-118°, et qu'on prépare aussi en traitant à froid le bromomalonate d'éthyle par un excès d'aniline (5 mol.). Ce composé est sol. dans les dissolvants organiques et HCl conc. ; il n'est pas attaqué par HgO , ni l'aniline à 120° et fournit un *dérivé sodé*, ins. dans l'alcool. — Pour préparer l'éther diéthoxymalonique, on verse 95^{gr},8 d'éther dibromomalonique diss. dans 30 cc. d'alcool dans une dissol. de 13^{gr},8 Na (2 atomes) dans 225^{cc} d'alc. La température monte à 50°, et il se forme CO^2 , du carbonate d'éthyle et Na^2CO^3 . Si l'on opère de la façon inverse, il se forme seulement Na^2CO^3 , du carbonate d'éthyle et de l'éther acétylène-tétracarbonique. On obtient aussi du bromoforme et peut-être du bromure de méthylène. — L'éther diéthoxymalonique $(C^2H^5O)^2.C(CO^2C^2H^5)^2$ crist. en prismes rhombiques f. à 44° ; éb. = 225° avec décomposition partielle. L'éther est sol. dans les diss. organiques et réduit AzO^3Ag ammoniacal en sol. alc. chaude. Le dérivé sodé est peu sol. dans l'alcool. Le carbonate d'éthyle bout à 129° et l'éther acétylène tétracarbonique crist. en prismes clinorhombiques incolores, f. à 57°.

P. FREUNDLER.

Transformation des cétones en α -dicétones ; M. FILETI et G. PONZIO (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 255 ; 31.4.97). — Les auteurs ont déjà démontré que les cétones $CH^3.CO.CH^2.R$ se transforment en α -dicétones sous l'influence de l' AzO^3H , et que l'oxydation transforme toujours le radical méthylénique CH^2 , voisin du groupe CO , tandis que le groupe CH^3 relié au carbonyle reste inattaqué.

Les auteurs ont fait leurs recherches en partant des produits suivants :

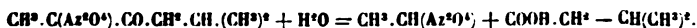
<i>Produit de départ.</i>		<i>Produit obtenu.</i>
$\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^3$		$\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^3$
$\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$		$\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$
$\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}^2.(\text{CH}^3)^2$	$\Rightarrow$	$\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CO}.\text{CH}^2.(\text{CH}^3)^2$
$\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$		$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}^3.\text{CO}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3 \\ \text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}^3 \end{array} \right.$
$\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{CH}^3)^2$		$\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{CH}^3)^2$

La palmitone n'est pas attaquée par AzO^3H . Les auteurs ont encore déterminé le fait suivant :

Dans l'action de l' AzO^3H sur les cétones aliphatiques, il se forme à côté de la dicétone une combinaison dinitrée, qui dérive toujours du radical alcoylique contenant le groupe méthylénique qui se transforme en carbonyle sous l'influence de AzO^3H . Il est peu probable que cette combinaison dinitrée contienne vraiment deux groupements AzO^2 , le nom de dérivé dinitré n'est que provisoire jusqu'à ce que les auteurs en aient déterminé la constitution.

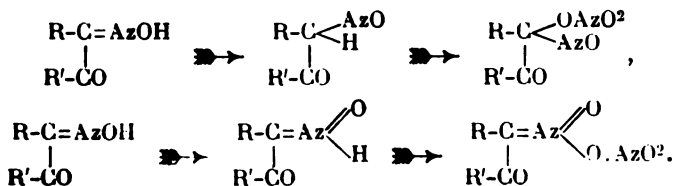
Dans l'action de AzO^3H sur l'éthylisopropyl et l'éthylisobutyronitroéthane, les auteurs ont encore déterminé la formation d'acidyldinitroéthane $\text{CH}^3.\text{C}(\text{Az}^2\text{O}^4).\text{CO}.\text{CH}^2.(\text{CH}^3)^2$ (isobutyryldinitroéthane) et $\text{CH}^3.\text{C}(\text{Az}^2\text{O}^4).\text{CO}.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{CH}^3)^2$ (isovaléryldinitroéthane).

Ces deux corps se forment encore dans l'action du tétr oxyde d'azote sur les isonitrosocétone correspondantes en solution éthérée. — Ces dérivés sont solides et possèdent une odeur de camphre. — Ils sont facilement décomposés par l'eau d'après l'équation :



Cette réaction est tout à fait caractéristique pour ces acidyldinitroéthane; le propionyldinitroéthane, par exemple, se transforme déjà sous l'action de l'air humide en dinitroéthane et acide propionique.

Les auteurs expriment par les schémas suivants la formation de ces dérivés au moyen des isonitrosocétone :



EXPÉRIMENTALE. — A. *Diéthylcétone*. — Produit 1° Acétylpropionyle dont la dioxime F. 172-173° crist. dilué ; 2° dinitroéthane, séparé sous forme de combinaison $C^2H^3KAz^2O^4$ (prismes jaunes, rouges à la lumière, jaunes dans l'obscurité).

B. *Dipropylcétone*. — Produit d'oxydation : 1° Propionyle $CH^3.CH^2.CO.CO.CH^2.CH^2.CH^3$ huile jaune dont la dioxime $C^7H^{14}Az^2O^2$ crist. de l'alcool en feuillets blancs, F. 106° ; 2° dinitropropane, isolé sous forme de dinitropropionyle.

C. *Ethylpropylcétone*. — Produit d'oxydation : 1° Propionyle $CH^3.CO.CO.CH^2.CH^2.CH^3$ donne une osazone F. 135-136° ; 2° Dipropionyle $CH^3.CH^2.CO.CO.CH^2.CH^2.CO.CO.CH^2.CH^2.CH^3$ l'osazone $C^{18}H^{22}Az^4$, F. 160-161°, prismes jaunes ; 3° dinitropropane, isolé sous forme de sa combinaison.

D. *Ethylisopropylcétone*. — Produit d'oxydation isobutyryle $CH^3.CO.CO.CH(CH^3)^2$, dioxime F. 155-156° ; 2° dinitroéthane, isolé sous forme de sa combinaison $CH^3.CO.C(AzOH)CH(CH^3)^2$ F. 75, sa monoxime $CH^3.C(AzOH).CO-CH(CH^3)^2$ F. 94° ; 3° isobutyryle $CH^3.C(Az^2O^4)CO.CH(CH^3)^2$. — Aig. incolores à odeur phénolique F. 58°.

E. *Ethylisobutylcétone*. — Produit d'oxydation : 1° isobutyryle $CH^3.CO.CO.CH^2.CH(CH^3)^2$; 2° dinitroéthane, isolé sous forme de sa combinaison $CH^3.C(Az^2O^4)CO.CH^2.CH(CH^3)^2$ se

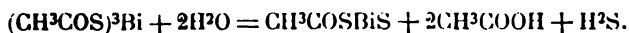
sant le titrage à la phthaléine avec de la potasse à froid, ils ont trouvé une teneur de 74 0/0 ; en opérant, au contraire, avec un excès de potasse et à chaud et rajoutant de l'acide jusqu'à disparition de la teinte rouge, ils ont trouvé une teneur de 89,50 0/0. Cette divergence les a conduits à chercher un autre mode de dosage de l'acide lactique. Le procédé indiqué par R. Polus (*Tres. Zeitschrift f. analyt. Chem.*, 1888, t. 17, p. 323) étant d'un emploi très peu commode, ils ont transformé l'acide lactique en acide oxalique au moyen du permanganate en liqueur alcaline et ont ensuite dosé l'acide oxalique formé, soit par le permanganate en sol. sulfurique, soit en le transformant en oxalate de calcium, calcinant ce dernier et redissolvant le carbonate de calcium dans une quantité connue d'acide chlorhydrique titré. Pour la transformation en acide oxalique, on fait tomber goutte à goutte le permanganate titré dans l'acide oxalique alcalin jusqu'à coloration bleue permanente. Ce titrage a donné raison au titrage acidimétrique fait à chaud, ce qui laisse supposer que l'acide lactique industriel se trouve partiellement à l'état de lactide.

L. BOUVEAULT.

Action de l'acide thioacétique sur les solutions des sels métalliques ; N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 316 ; 30.4.97). — En faisant agir l'acide thioacétique sur une solution de nitrate acide de bismuth il y a toujours formation de sulfure de bismuth Bi_2S_3 . Si, par contre, on dissout de l'hydrate de bismuth dans de l'acide thioacétique, et qu'on laisse évaporer cette sol. à la temp. ordinaire, on obtient des crist. prismatiques F. 85° qui constituent le thioacétate de bismuth. L'eau décompose ce thioacétate d'après l'équation :

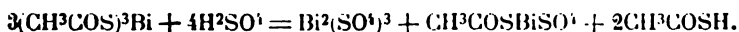


Dans cette réaction, la comb. $(\text{CH}_3\text{COS})_2\text{BiS}$ se dépose sous forme de poudre rouge. Si par contre, on ajoute un ac. il se forme du thioacétate de Bi :



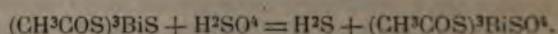
La combinaison CH_3COSBiS se dépose sous forme de poudre noire. Le thioacétate de Bi sous l'action du AzH_3 , NaOH , $(\text{AzH}_4)_2\text{S}$, CO_2Na_2 , etc., se transforme en Bi_2S_3 .

H_2SO_4 concentré et froid donne la réaction :

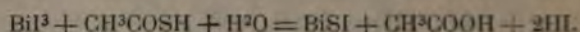


La comb. $\text{CH}_3\text{COSBiSO}_4$ est une poudre rouge qui se transforme.

forme sous l'influence de la chaleur en donnant l'anhydride thioacétique $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CO} \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{matrix} \text{>S}$, bouillant à 120°; H_2SO_4 froid, transforme la combinaison $(\text{CH}_3\text{COS})^3\text{BiS}$ d'après l'équation :



L'iodure double de Bi et K se transforme sous l'action de l'ac. thioacétique en donnant la comb. BiSI :



Le sulfoiodure de Bi se transforme facilement sous l'influence de la chaleur en $\text{Bi}^2\text{S}^3 + \text{BiI}^3$.

Le thioacétate de Bi se transforme sous l'action de I en sol. dans CS_2 en donnant $\text{CH}_3\text{COSBiI}^2$. Si par contre on fait agir l'ac. thioacétique sur l'iodure de Bi et de K en sol. dans CS_2 , il se forme $(\text{CH}_3\text{COS})^2\text{BiI}$.

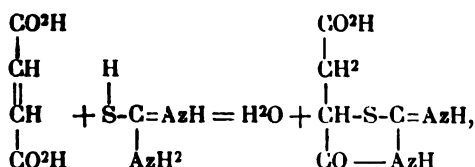
G.-F. JAURENT.

Sur quelques sels de la diméthylacétamide ; V. IATSOUNSKI (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 227; 1897, fasc. 4). — Les travaux de Menschoutkine sur la vitesse de formation des amines ayant montré que les propriétés basiques de certaines amines, telles que les méthylamines, sont plus prononcées que celles de AzH^3 , on pouvait penser que les amides méthylsubstituées devaient présenter une basicité supérieure à celle des amides; c'est, en effet, ce que l'auteur a vérifié sur la diméthylacétamide $\text{CH}_3\text{-CO-Az}(\text{CH}_3)^2$. Si dans une sol. benzénique de ce corps, on fait passer un courant de HCl gazeux, il se forme, avec un grand dégagement de chaleur, un chlorhydrate $\text{CH}_3\text{-CO-Az}(\text{CH}_3)^2\text{HCl}$, qui, dans l'exsiccateur, se dépose en prismes rectangulaires incolores et transparents, très sol. dans l'eau, déliquescents à l'air humide. Qu'on ajoute AuCl^3 à une sol. conc. de ce chlorhydrate, on a un pp. jaune de chloraurate $\text{CH}_3\text{-CO-Az}(\text{CH}_3)^2\text{HCl.AuCl}^3 + 5\text{H}_2\text{O}$, en beaux cristaux fus. à 64° dans l'eau de crist. et se décomposant dès 90°. — Le chloroplatinate $2[\text{CH}_3\text{-CO-Az}(\text{CH}_3)^2\text{HCl}]\text{.PtCl}^4 + 2\text{H}_2\text{O}$ se dépose en beaux cristaux rubis lorsqu'on évapore lentement à l'air un mélange de sol. conc. de chlorhydrate et de PtCl^4 ; il est déliquescent à l'air humide; dans le vide il perd de l'eau de cristallisation.

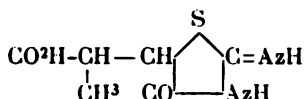
A. CORVÉY.

Sur les thiohydantoïnes (IV); R. ANDREASCH [*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 56-94 (20.3.97); voir *Bull.*, t. 16, p. 504]. — L'acide mé-

léique se combine avec la sulfo-urée, suivant le schéma

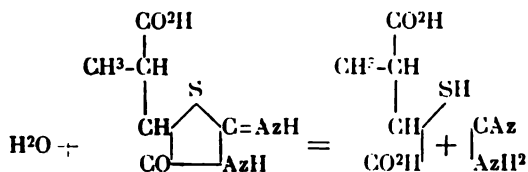


L'auteur a constaté que l'acide citraconique se comportait de même et fournissait dans les mêmes conditions l'acide *thiohydantoïne-α-prôpionique*



Il suffit de chauffer à 110-120° le mélange des deux corps ; le produit, qui avait d'abord fondu, se solidifie à nouveau ; on fait recrist. dans l'eau bouill. Le nouvel acide forme une poudre crist. blanche, F. 224-225°, peu soluble dans l'eau froide ; il donne avec le chlorure ferrique une coloration bleue qui passe au violet par l'ammoniaque. Le sel de baryte est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il cristallise anhydre ; sa solution aqueuse, additionnée d'acétate de cuivre, fournit un précipité bleu de ciel qui constitue le sel basique $\text{C}^6\text{H}^7\text{Az}^2\text{SO}^3\text{CuOH}$.

Cet acide est identique au produit obtenu par Pike [Bull. (2), t. 20, p. 540] dans l'action de l'anhydride citraconique sur la sulfo-urée ; mais il n'est pas, comme l'a cru cet auteur, l'acide citracon-sulfocarbamique. L'auteur établit la constitution de son produit par un traitement à la baryte bouillante qui le décompose en cyanamide et acide *sulphydrylpyrotartrique*



Cet acide, très soluble dans l'eau, est caractérisé par son dérivé benzylé $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}-\text{CH}-\text{S}-\text{CH}^2-\text{C}^6\text{H}^5$, qui est en fins cristaux fondant à 145°, et par son sel de baryum $\text{C}^3\text{H}^6\text{SO}^4\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$ bien crist. ; chauffé avec une solution de cyanamide, il reproduit l'acide primitif.

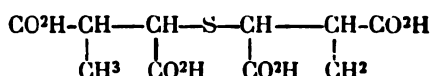
L'oxydation de l'acide thiohydantoïne- α -propionique par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de baryum, fournit de l'urée et de l'acide sulfopyrotartrique

$$\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}-\text{CH}-\text{SO}^2\text{H}$$

, qui a

été séparé à l'état de sel de baryum ($\text{C}^5\text{H}^5\text{SO}^2\text{Ba}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$, très soluble dans l'eau. L'acide sulfopyrotartrique, obtenu par condensation de l'acide citraconique avec le bisulfite d'ammoniaque, fournit un sel de baryum qui crist. seulement avec $4\text{H}^2\text{O}$.

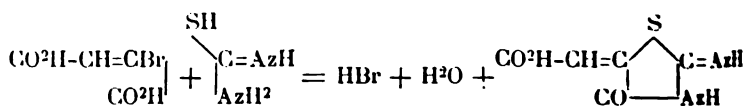
L'oxydation de l'acide sulfhydrylpyrotartrique par le chlorure ferrique donne naissance à une coloration violette en même temps qu'il se fait un disulfure



dont le sel de baryum a pour formule $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{S}^2\text{O}^6\text{Ba}^2 + \text{H}^2\text{O}$, que la réduction par l'acide chlorhydrique et le zinc ramène à l'état primitif.

L'auteur a obtenu des réactions analogues avec l'acide citraconique et les sulfo-urées substituées. La diméthylsulfo-urée fournit l'acide diméthylthiohydantoïne- α -propionique, dont le sel de baryum ($\text{C}^8\text{H}^{11}\text{SAz}^2\text{O}^3\text{Ba}$) est amorphe. L'allylsulfo-urée donne l'acide allylthiohydantoïne- α -propionique, très soluble, à sel de baryum, très soluble, anhydre et amorphe. L'acide phénylthiohydantoïne- α -propionique est en aig. jaunes F. 214° ; son sel de baryum est anhydre. L'acide diphenylthiohydantoïne- β - α -propionique fond à 124° .

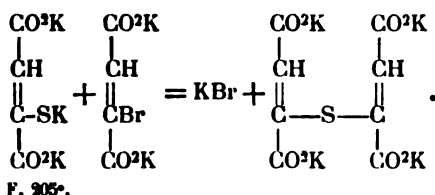
L'acide crotonique, l'acide cinnamique, l'acide oléique, l'alcool allylique ne se sont pas prêtés à cette même réaction. Au contraire, l'acide bromomalcéique réagit aisément et fournit l'acide dihydrothiohydantoïne-acétique



Cette substance brunit à 200° et noircit à $230-240^\circ$ sans avoir nettement fondu; la réduction par l'amalgame de sodium la transforme en acide thiodihydantoïnacétique. Ce dernier est caractérisé par sa transformation en acide thiomalique $\text{CO}^2\text{H}-\text{CH}^2-\text{C}(\text{SH})-\text{CO}^2\text{H}$ dont la combinaison benzylée fond à 181° .

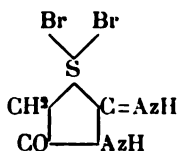
L'acide dihydrothiohydantoïnacétique est transformé par la baryte en acide sulthydrylmalcéique, identique à celui qu'on obtient

en traitant par le sulfure de potassium l'acide bromomaléique ; son *dérivé benzylé* F. 175°. Dans la préparation de l'acide sulphydrylmaléique, on obtient une certaine quantité d'*acide thiodimaléique* qui provient de la condensation de l'acide sulphydrylé avec l'acide bromé :



Le procédé de caractérisation des acides sulphydrylés, tous très solubles dans l'eau, au moyen de leur *dérivé benzylé*, imaginé par F. Suter (*Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 564), ayant bien réussi à l'auteur, il l'a appliqué à l'acide thioglycolique, qui leur a fourni un *dérivé benzylé* F. 60°.

La thiohydantoïne et ses produits de substitution se combinent en solution acétique avec une molécule de brome en donnant des produits d'addition crist. qui repèrent aisément le brome sous l'influence des réducteurs ou du nitrate d'argent. Le *bromure de la thiohydantoïne*



F. 182° ; celui de la β -méthylthiohydantoïne, à 176-177°.

L. ROUVEAULT.

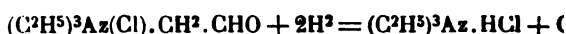
Sur les amino-acétals disubstitués et la préparation de quelques homologues de la bétaine et de la choline ; R. STCERMER et F. PRALL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1504 ; 28.6.97). — Des bases tertiaires dérivées des acétals, on ne connaissait que la triacétalamine, la benzalacétalamine et le pipéridoacétal. Les auteurs ont préparé le diéthylamino-acétal $(\text{C}^2\text{H}_5)^2\text{Az}.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}_5)^2$, b. à 194-195°, et le méthyléthylamino-acétal



b. à 179-180° ; le premier en traitant l'acétal chloré par $(\text{C}^2\text{H}_5)^2\text{AzH}$, en tubes scellés ; le second en distillant l'hydrate d'ammonium correspondant. En transformant les produits d'addition alcoylés de



par l'amalgame de sodium, en solut. sulfurique éten il est vrai, un homologue de la choline, c'est-à-dire l pondant à la bétaine $\text{CH}^2\text{OH}-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{Az}-\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$, n se fait surtout avec détachement de Az du group portant la fonction alcool. :



Les mêmes méthodes ont donné le dipropylami 223°; le méthylpropylamino-acétal, b. à 193-195° amino-acétal, b. à 170-171°, et, en partant de ces bas correspondantes. A

Figures dans l'espace pour le benzène; J. N. C Soc., t. 71 et 72, p. 1013-1023; 1.8.97). — L'ir schémas plans pour rendre compte de toutes le benzène a conduit l'auteur à imaginer une figure complexe à 3 dimensions. Elle est essentiellement cube central et de tétraèdres convenablement orient à-vis de chacune des six faces du cube. LE

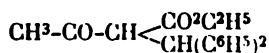
Action de l'acide azotique sur le triphényln SMITH (Am. chem. Journ., t. 19, p. 702; 8.9.97).
Le triphénylamine sur HNO_3 fumant. Nant...

Action du bromodiphénylméthane sur l'acétylacétate d'éthyle sodé ; G. G. HENDERSON et M. A. PARKER (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 676 ; 7.97). — Les auteurs montrent qu'il se forme dans

cette action le produit $\text{CH}_3\text{-CO-CH-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$
 $\text{CH}(\text{C}^6\text{H}_5)_2$. La réaction est donc

normale, contrairement à ce qui a lieu, d'après Allen et Kölliker (*Annalen*, 1885, t. 227, p. 107), quand on fait réagir le bromotriphénylméthane sur le sodioacétylacétate d'éthyle.

L'α-acétyl-β-diphénylpropionate d'éthyle



crist. dans l'alcool en aig. fus. à 85°. Il se décompose à la distillation. L'acide correspondant fond à 90° ; il est difficile à obtenir et très instable.

La β-diphényléthylméthylcétone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}(\text{C}^6\text{H}_5)_2$ se prépare facilement par action de la potasse alcoolique sur l'éther cité plus haut. Elle crist. dans l'alcool en prismes fus. à 47°,5 ; elle distille à 315°. Son oxime se dépose de l'alcool en crist. fus. à 86-87°. Sa semicarbazone fond à 171°.

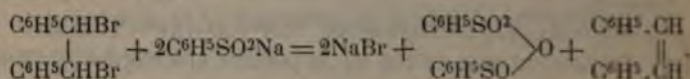
A. VALEUR.

Sur le p.-butyltoluène tertiaire et ses dérivés nitrés ; M. BIALOBRZESKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1773 ; 26.7.97). — Baur a préparé, en faisant réagir les chlorure et bromure d'isobutyle sur le toluène en présence de chlorure d'aluminium, le m.-butyltoluène tertiaire. L'auteur, en faisant cette même réaction en présence de FeCl_3 a obtenu le p.-butyltoluène tertiaire $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{cases}$, liquide incolore, d'une agréable odeur, $D = 0.8784$ à 0° et 0.8611 à 23°. Cet hydrocarbure fournit à la nitration un dérivé dinitré, F. 94-95°, doué d'une très faible odeur de musc, tandis que le m.-butyltoluène donne, comme on le sait, un dérivé trinitré qui constitue le musc artificiel. En oxydant le p.-butyltoluène tertiaire, au moyen de l'acide chromique, l'auteur a obtenu l'acide p.-butylbenzoïque, F. 164°, qui a été ensuite transformé en le chauffant en tube scellé avec de l'acide nitrique étendu en acide téréphtalique.

F. REVERDIN.

Le second stilbène (note préliminaire) ; **Robert OTTO et Fritz STOFFEL** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1799 ; 26.7.97). — L'un des auteurs a montré précédemment que lorsqu'on fait réagir le thiophénol sodé sur le dibromure de stilbène, F. 237° (modification α), il se

forme en même temps que du disulfure de phényle le stilbène déjà connu F. 124°. En répétant cette réaction avec le dibromure de stilbène, F. 110-111° (dibromure d'isostilbène, modification β), préparé par Wislicenus et Seeler, les auteurs ont obtenu, à côté du disulfure de phényle, une huile, dépourvue de soufre, qui constitue très probablement un stéréo-isomère du stilbène déjà connu. Les auteurs se proposent de répéter prochainement les expériences qui leur ont donné ce résultat en opérant sur de plus grandes quantités. L'huile en question donne à la bromuration le dibromure, F. 237°. Le dibromure d'isostilbène est lentement réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique en solution alcoolique en stilbène ordinaire; la réduction est beaucoup plus lente qu'avec le dibromure α . Les deux dibromures sont, conformément aux vues de Wislicenus, optiquement inactifs. Le benzène-sulfinate de sodium réagit sur le dibromure d'après l'équation:



Les auteurs répéteront cette réaction avec le dibromure d'isostilbène.

F. REVERDIN.

Propriétés physiques du nitrobenzène; B. J. PRISWELL
(*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 1010-1013; 1.8.97).

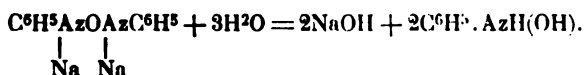
Densité solide à 1°,5.....	1,3440
— liquide à 3°,8.....	1,2220
— — à 28°.....	1,1931
Changement de volume par la fusion.....	0,0998
Point de fusion.....	5°
Point d'ébullition.....	209

Vapeur très nettement colorée sous une épaisseur de 100^{mm}.

LE CHATELIER.

Action du sodium sur le nitrobenzène; Walther LÖB (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1572; 12.7.97). — A. W. Hofmann et A. Geyger, qui ont décrit des combinaisons obtenues par l'action du sodium métallique sur des solutions de chloronitrobenzène, bromonitrobenzène et chloronitrotoluène dans l'éther, n'avaient pas réussi à préparer la combinaison analogue du nitrobenzène. L'auteur du présent mémoire y est arrivé en faisant réagir le sodium métallique finement divisé, en suspension dans le toluène, sur une solution de nitrobenzène également dans le toluène. Il se forme un composé noir brun que la plus petite trace d'humidité décompose avec for-

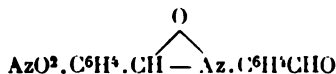
mation de lessive de soude ; il se forme d'abord en présence de l'eau une solution jaunâtre troublée par des gouttelettes huileuses ; cette solution, qui a des propriétés réductrices, laisse bientôt déposer une résine. Il est probable qu'il se forme dans ces conditions de la phénylhydroxylamine



Le composé hydrogéné non isolable correspondant au composé sodique pourrait être considéré comme l'anhydride de la phénylhydroxylamine. Le chlorure de benzoyle en solution dans l'éther réagit immédiatement sur le composé en question, en suspension dans le toluène ou dans l'éther, tandis que l'iodure de méthyle et l'iodure d'éthyle ne réagissent qu'à des températures plus élevées.

F. REVERDIN.

Réduction des dérivés nitrés aromatiques ; Alfred KIRPAL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1597 ; 12.7.97). — Bamberger et Friedmann ont montré qu'en réduisant la m.-nitrobenzaldéhyde en solution aqueuse au moyen de la poudre de zinc, on obtient un produit de condensation du dérivé hydroxylaminique oxydable en m.-nitrosobenzaldéhyde, et que l'on ne peut déceler la présence de l'hydroxylamine. En réduisant la p.-nitrobenzaldéhyde, l'auteur est arrivé au même résultat. Le produit de la réduction est peu stable ; il est déjà oxydé par l'oxygène de l'air en donnant lieu à un précipité jaune rouge composé pour la plus grande partie de *p.-azoxybenzaldéhyde*, crist. en aig. jaune pâle, F. 194°. En traitant cette *p.-azoxybenzaldéhyde* avec une solution acétique de phénylhydrazine, l'auteur a obtenu la *p.-azoxybenzaldéhyde-hydrazine*, F. 230° en se décomposant. La *p.-azoxybenzaldéhyde*, oxydée au moyen du bichromate, a fourni l'*acide p. azoxybenzoïque*, qui se décompose vers 240°. Gattermann a obtenu, par réduction électrolytique de la p.-nitrobenzaldéhyde, un composé correspondant à la formule



et se scindant à l'oxydation en p.-nitroso et p.-nitrobenzaldéhyde. L'auteur pensait obtenir ce même composé en modifiant la méthode de réduction ; il n'a pas réussi jusqu'ici, mais il a obtenu une substance qui fournit par oxydation, au moyen de la solution de FeCl^3 , de la p.-nitrosobenzaldéhyde.

F. REVERDIN.

Sur les éthers phtalique et succinique de l'eugénol; M. ROGOW (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1795; 26.7.97). — On prépare l'éther succinique de l'eugénol en chauffant pendant 4 heures au B.-M. le chlorure de succinyle avec l'eugénol; cet éther est en prismes, F. 89,5-90°. Chauffé avec de l'aniline, il donne la *succinide*, F. 226-227°; abandonné à la température ordinaire en solution acétique avec la phénylhydrazine, il fournit la *succinylphénylhydrazide*, F. 207°. L'éther phtalique de l'eugénol, préparé d'une manière analogue, crist. en aig. F. 98,5-99°. Il se dissout facilement, comme le précédent, dans l'acétone, le chloroforme, le benzène, l'acétate d'éthyle, le sulfure de carbone, plus difficilement dans l'éther, facilement à chaud dans l'acide acétique, l'alcool et la ligroïne. Il fournit avec l'aniline le *phtalanile*. La formation de ce composé prouve la constitution symétrique de l'éther, car le phtalanile est indubitablement symétrique et l'on ne peut pas supposer de transposition dans les conditions de cette réaction. Les éthers correspondants du phénol et du p.-crésol fournissent aussi le phtalanile. Enfin, l'éther phtalique de l'eugénol ne réagit pas avec la phénylhydrazine dans les conditions indiquées ci-dessus.

F. REVERDIN.

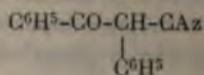
Condensation des éthers d'acides avec les nitriles au moyen de l'éthylate de sodium; R. WALTHER et P. SCHICKLER (*Joorn. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 305-356; 17.5.97). — La condensation des éthers avec les nitriles qui contiennent un groupement CH^2 voisin du groupement CAz , au moyen de l'éthylate de sodium sec, se fait très difficilement à partir des nitriles gras, beaucoup plus aisément à partir des nitriles aromatiques, comme le cyanure de benzyloyle. Pour ce qui est des éthers, ceux des acides gras se prêtent à la réaction comme ceux des acides aromatiques.

Le cyanure d'éthyle se condense avec le benzoate d'éthyle en fournissant avec un très mauvais rendement le benzoylpropionitrile $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO-CH-CAz}$

CH_3 , qui n'a pu être par ce procédé préparé à l'état

de pureté et qui a seulement été caractérisé par son *hydrazose* qui fond à 100-104°

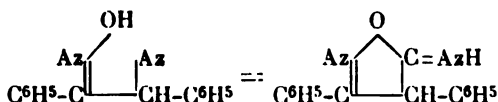
En revanche, on obtient le benzoylphénylacétonitrile



avec un rendement de 20 0/0 par condensation du benzoate d'é-

thyle avec le cyanure de benzyle. Il est en aig. blanches très solubles dans les dissolvants organiques neutres, F. 87-90°. Il constitue aussi le cyanodésoxybenzoïne; chauffé en tube scellé à 150° avec de l'acide chlorhydrique, il se transforme en acide désoxybenzoïnecarbonique qui se dédouble aussitôt en acide carbonique et désoxybenzoïne.

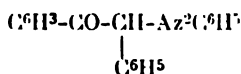
Son *hydrazone* fond à 169°, son *oxime* à 160-162°. Cette *oxime* est, en réalité, un composé à chaîne fermée, la *diphénylisoxazolonimide*



Elle fournit un *dérivé diacétyle* F. 144-145°, dont la constitution est encore douteuse.

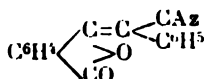
Les alcalis même faibles dédoublent le nitrile acétonique dans ses composants ; mais la dissolution dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide fumant, suivie de l'action de l'eau froide, l'hydrate et le transforme dans l'amide correspondante, fines aig. F. 172-173°. Cette amide, traitée par l'hydroxylamine, fournit non pas son oxime, mais celle de l'acide correspondant F. 138-139° ; de même se comporte la phénylhydrazine.

Le nitrile β -cétonique, traité par l'acide chlorhydrique sec et les alcools, s'éthérifie; l'éther *éthylrique* est très soluble et sans odeur, F. 90°. Le chlorure de diazobenzène réagit en chassant le groupement CAz et fournit la *benzénazodésoxybenzoïne*.



F. 159°. L'ammoniaque alcoolique fournit le *dérivé imidé* correspondant $\text{C}^6\text{H}^5\text{-C(AzH)-CH-C}^6\text{H}^5$, aig. blanches F. 146°.

L'o.-chlorobenzoate d'éthyle et le m.-nitrobenzoate d'éthyle ne réagissent pas sur le nitrile; l'o.-nitrobenzoate se comporte d'une manière spéciale et fournit une faible proportion d'un composé F. 225-230° qui est un dérivé du pseudo-indoxyle. Le phthalate d'éthyle fournit de fines aig. F. 164° de constitution

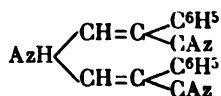


qui ne réagissent pas sur l'hydroxylamine, ni la phénylhydrazine.

Condensation avec les éthers gras. — Le formiate d'éthyle se condense assez facilement dans l'éther avec le cyanure de benzyle ;

il se fait le sel de sodium CH(ONA)=C-CAz C^6H_5 que l'eau décompose.

L'oxyméthylène-phénylacétonitrile est en petites lamelles blanches F. 157-158°, sol. dans l'alcool, le benzène, l'éther, l'eau chaude, insoluble dans le pétrole ; l'acide chlorhydrique le décompose en ammoniacque, cyanure de benzyle, oxyde de carbone ; l'oxydation le transforme en cyanure de benzoyle et acide carbonique. L'ammoniacque gazeuse, chauffée à 160°, tube scellé, en solution dans ce corps, fournit la diphénylcyanovinylamine



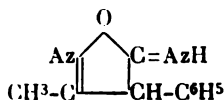
F. 175° ; la méthylamine fournit dans les mêmes conditions des aig. jaunes F. 88-89° ; en sol. alc., on a des aig. blanches fondant à 73-75°, de constitution $\text{CH}^3\text{AzH-CH}=\text{C} \begin{cases} \text{CAz} \\ \text{C}^6\text{H}_5 \end{cases}$. L'aniline donne également un produit analogue en aig. jaunes F. 155-156°, dont la nitrosation fournit un corps jaune F. 51° et un corps rouge F. 107-110°.

Le dérivé benzoylé est en aig. blanches F. 116-117°. Le perchlorure de phosphore fournit un composé exempt de chlore $\text{C}^{18}\text{H}^{10}\text{Az}^3$ F. 186-187°. L'oxime forme des aig. blanches F. 98°.

L'éther acétique et le cyanure de benzyle donnent naissance à

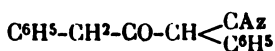
l'acétylphénylacétonitrile $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CH-CO-CH}^3$ CAz , prismes blancs F. 89-90°, soluble dans les alcalis qui le décomposent peu à peu ; l'hydroxylamine fournit non pas une oxime, mais une oxazolonimide

F. 112-113°



Le propionate d'éthyle fournit de même le propionylphénylacétonitrile F. 58 ; l'isoxazolonimide correspondante F. 70-71° ; le butylphénylacétonitrile F. 107-108°. Le cinnamate de méthyle fournit aussi le cynamylphénylacétonitrile F. 162-163° ; le phényl-

acétate d'éthyle, le *phénylacétophénylacétonitrile*



F. 85-86° que l'acide chlorhydrique décompose en *dibenzylcétone*, huile dont l'*hydrazone* F. 121°, tandis que l'ammoniaque alcoolique fournit l'*imide* correspondante F. 104-107°; l'hydroxylamine, la *benzylphénylisoxalonimide* F. 107-108°; la phénylhydrazine, une *hydrazone* F. 119-120°, et l'acide chlorhydrique dans l'alcool méthylique un *éther méthylique* F. 66-67°. L'*amide* correspondante F. 162-164°. L'éther méthylique réagit sur la phénylhydrazine en donnant une pyrazolone, la *diphénylbenzylpyrazolone* F. 227°.

L. BOUVEAULT.

Synthèse de composés organiques au moyen du chlorure ferrique; M. NENCKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1766; 27.7.97). — AlCl_3 peut être remplacé dans un certain nombre de cas par FeCl_3 , quoique l'action de ce dernier soit essentiellement variable. En général, les synthèses, au moyen de FeCl_3 , ne s'effectuent bien que dans le cas des dérivés halogénés, principalement des chlorures d'ac. On emploiera des quantités équimoléculaires des réactifs. S'il s'agit d'un polyphénol, il faudra prendre autant de mol. du chlorure qu'il y a de groupements OH plus 1. La réaction doit être souvent activée par la chaleur. Les synthèses au moyen de FeCl_3 sont caractérisées par le fait qu'il y a très souvent fixation de 2 résidus cétoniques. Ainsi, avec la résorcine et CH_3COCl , on obtient la *résodiacétophénone* $\text{C}^6\text{H}_2(\text{COCH}_3)_2(\text{OH})_2$. — Dans le cas des phénols, il y simultanément étherification. On saponifiera les éthers formés par ébullition avec H_2O .

P. FREUNDLER.

Sur l'action des chlorures d'acides sur le benzène et les phénols mono-atomiques en présence de chlorure ferrique; M. NENCKI et E. STOEBER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 768; 26.7.97). — Les auteurs préparent la benzophénone en introduisant peu à peu 7 p. de FeCl_3 fraîchement sublimé dans un mélange de benzène (5 p.) et de chlorure de benzoyle (7 p.). On traite ensuite par H_2O et par une sol. diluée de CO_3Na^2 . Rendement 70 0/0 de la théorie. — On prépare de la même façon l'acétophénone (7 p. de benzène, 8 p. de chlorure d'acétyle et 8 p. de FeCl_3). Toutefois la réaction est si violente qu'il faut diluer par du CS_2 . On l'achève en chauffant 1 h. au B.-M. — On obtient facilement la *p.-oxyacétophénone* en partant du phénol (5 p.) et du chlorure d'acétyle (6 p.); il faut

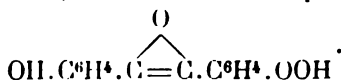
employer en outre 7 p. de FeCl_3 et 5 p. de CS_2 . 100 gr. de phénol fournissent 30 gr. de produit brut. Aig. blanches, f. à 108° ; la *phénylhydrazone* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{Az}\cdot\text{AzH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ crist. en aig. jaunes

f. à 136° , sol. dans l'alc. bouillant. — En traitant une sol. aq. de p.-oxyacétophénone par l'eau de Br., on obtient un *dérivé dibromé* $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$ qui crist. en aig. blanches; $\text{AzO}^2\text{H}\cdot(d=1.3$, transforme le même corps en un *dérivé trinitré* $\text{C}_6\text{H}_5(\text{AzO}^2)_3\text{O}_2$, peu sol. dans H_2O bouil., sol. dans l'alc. — L'*o*.-méthylorxyacé-

phénone $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COCH}_3 \end{smallmatrix}$, obtenue par le même procédé, crist.

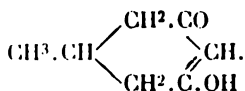
en prismes blancs, f. à 104° ; FeCl_3 la colore en brun. — Le *dérivé méta* f. à 126° , il est soluble dans H_2O bouil., l'alc. et l'éther; FeCl_3 le colore en violet. En chauffant au B.-M. avec FeCl_3 un mélange de chlorure de benzoyle et de phénol, on n'obtient que du benzoate de phényle. — La *p*.-chloroxyacétophénone $\text{ClC}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COCH}_3 \end{smallmatrix}$ se

prépare en faisant agir FeCl_3 (8 p.) sur un mélange de p.-chlorophénol (6 p.) et de chlorure d'acétyle (8 p.); paillettes f. à 55° , sol. dans l'alc. et H_2O bouillante. FeCl_3 la colore en rouge cerise. Le *dérivé ortho* crist. en aig. f. à 96° , sol. dans l'alc.; il n'est pas coloré par FeCl_3 et donne une *hydrazone* en aig. jaunes qui brunissent à l'air. — La *chloroxybenzophénone* (*ortho* $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})\cdot\text{OH}$) s'obtient par le même procédé (6 p. de chlorure de benzoyle, 6 p. de FeCl_3 et 5 p. d'*o*.-chlorophénol; aig. jaunes f. à 176° , sol. dans l'alc., l'éther et les alcalis, ins. dans H_2O ; FeCl_3 ne la colore pas. L'action de FeCl_3 sur les aldéhydes donne naissance en général à des produits résineux. Avec l'aldéhyde salicylique, on obtient un composé rouge, sol. dans l'alc., insol. dans H_2O , auquel les auteurs attribuent la constitution



P. FREUNDLER.

Hydrogénation de l'orcine; D. VORLÄNDER et F. KALKOW (*D. ch. G.*, t 30, p. 1801; 26. 7. 97). — L'orcine est facile. convertie. par hydrogénation, en hydroorcine ou méthylhydrorésorcine.



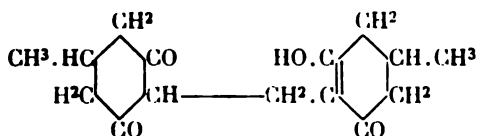
Suivant le proc. ind. par Merling, pour l'hydrorésorcine, l'orcine est soumise à l'ébullit., à reflux, avec une sol. aqueuse de CO^2NaH .

en prés. d'alvalg. de Na et dans un courant de CO^2 . Après avoir séparé, à l'éther, l'orcine non transf., on extrait l'hydroorcine par CHCl^3 .

L'hydroorcine, f. à 122° , facil. sol. dans H^2O , est identique à la comb. prép. par Knoevenagel avec les éthers éthylidénacétique et malonique.

L'ébull. avec les alcalis rompt l'anneau hydroorcinique, tandis que la diméthylhydrorésorcine résiste à l'act. de l'eau de baryte, à $150-160^\circ$ en tube scellé. Le dioxime de l'hydroorcine, $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^2$, crist. facil. et fond à $155-157^\circ$.

La comb. formaldéhydique, $\text{C}^{15}\text{H}^{20}\text{O}^4$, f. à 152° , présente, ainsi que ses analogues de l'hydrorésorcine et de la diméthylhydrorésorcine, la singularité de se comporter envers les alcalis comme ac. unibasique, bien qu'il existe deux mol. d'hydroorcine unibas. dans la molécule complète. Ce fait doit être attribué à une constit. asymétrique :



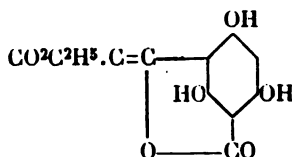
Cependant, la méthylènedihydrorésorcine, par ex., est convertie par les déshydratants en anhydride neutre $\text{C}^{13}\text{H}^{14}\text{O}^3$, que l'eau sous pression ramène à l'ac. unibasique primitif. Ce corps, traité par AzH^3 alcool., engendre un dérivé de l'acridine $\text{C}^{13}\text{H}^{15}\text{Az}\text{O}^2$, f. avec déc. à 300° , sol. dans H^2O en donnant une liqueur fluorescente et réduit, par la poudre de Zn, en acridine.

La comb. formaldéhydique de l'hydrorésorcine est décomp. par KOH aq., avec formation d'un ac. monocétonique dibasique $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{O}^5$, f. à 76° .

H. COPAUX.

Nouvelle synthèse de la phloroglucine ; David James JERDAN (*Chem. Soc.*, t. 74, p. 1106 ; 9.97). — L'auteur, en condensant au moyen du sodium le pentanonedioate d'éthyle (acétonedicarbonate d'éthyle), a obtenu un sel qui, traité par SO^4H^2 , fournit un corps $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^7$. Celui-ci n'est pas un acide, bien qu'il décomp. les carbonates, mais une olide ; il fixe, en effet, 1 mol. de CH^3OH quand on essaie de l'éthérifier ; il se combine à 1 mol. de phénylhydrazine ; enfin, traité à l'ébullition par l'eau de baryte, il se décompose en CO^2 , $\text{C}^2\text{H}^2\text{OH}$, acide malonique et phloroglucine.

L'auteur attribue à la lactone la formule

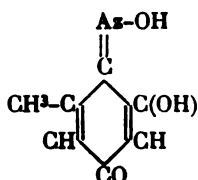


Cette *olide* f. à 188° après crist. dans l'ac. acétique ; elle possède un sav. très amère. Elle donne un *dérivé dibromé* fus. à 220° et se décomp. — L'*éther méthylique* $C^{12}H^{10}O^5(OH)(CO^2CH^3)$ de l'oxyacide correspondant f. à 128-130° après crist. dans l'al., puis le benzène. Son *dérivé dibromé* f. à 139-140°. — L'*éther éthylique* f. à 90°. — La *phénylhydrazone* f. 243°. A. VALEUR.

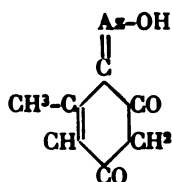
Modifications de la mononitrosoorcine ; F. HENRICH (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 142-189; 15.4.97). — La mononitrosoorcine a d'abord été décrite par C. Krämer (*Bull.*, t. 44, p. 371) sous forme de prismes d'un rouge foncé, noircissant à 110° sans fondre, puis par R. Nietzki et H. Maekler [*Bull.* (3), t. 4, p. 425] sous forme d'aiguilles jaunes fondant à 157° avec une légère explosion.

L'auteur a remarqué que, si l'on précipitait par un acide une solution alcaline de nitrosoorcine, on obtenait un précipité volumineux orangé qui, au bout de quelque temps, se transformait en cristaux d'un jaune pur s'attachant aux parois du vase. De plus, le précipité orangé, examiné au microscope, était formé d'un mélange de cristaux jaunes et de cristaux rouges, ces derniers se transformant peu à peu dans les autres. La transformation inverse des cristaux jaunes en rouges est également possible ; il suffit de chauffer à 100° la solution alcaline des cristaux jaunes, d'aciduler par de l'acide sulfurique et de laisser refroidir ; il se dépose des aiguilles d'un rouge de rubis qui, chauffées à sec, se retransforment dans la modification jaune à partir de 100-110° pour se décomposer comme elle à 162°. Abandonnée à elle-même, cette combinaison instable, que l'auteur nomme *β-mononitrosoorcine*, se transforme dans la modification *α* jaune très stable, F. 162°. La modification stable est moins soluble que son isomère dans les dissolvants ; mais, au point de vue des propriétés chimiques, l'une et l'autre se comportent de manière identique. C'est donc là un fait de stéréoisomérisie, de desmotropie ou de tautomérie. Les deux modifications constituent non pas des dérivés nitrosés vrais, mais bien des isonitrosés ou oxines ; leurs dérivés, qui sont identiques,

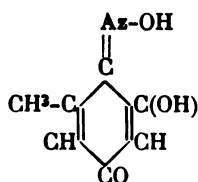
conduisent à la constitution commune



L'auteur considère comme la plus vraisemblable l'hypothèse d'une tautomérie représentée par les deux schémas

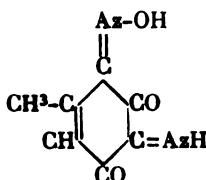


Mod. α stable.

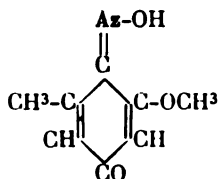


Mod. β instable.

Ce qui le confirme dans cette opinion, c'est que les deux modifications fournissent le même dérivé dinitrosé qui a pour constitution



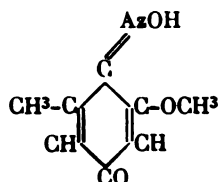
dont la constitution a pu être établie d'autre part, et que l'orcine monométhylée, qui ne peut pas se prêter à cette tautomérie, ne donne pas deux modifications isonitrosées, mais bien une seule :



L'acide nitrique étendu transforme les deux nitrosoorcines en *dinitroorcine* F. 164-165°; la réduction donne l'*amidoorcine*, dont le *chlorhydrate* peu sol. a pour formule $C^7H^9AzO^2.HCl + 2H^2O$; la base correspondante forme des aig. incolores très instables et absorbant rapidement l'oxygène de l'air. Les deux modifications α

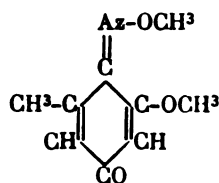
aig. blanches F. 184-185°, dont la constitution n'est connue.

L'une des deux modifications de la nitrosoorcine, cl de la potasse et de l'iodure de méthyle, fournit un *élique*



F. 119-120°, acide plus faible que le produit qui lui a sance ; sa réduction donne naissance à une base, le *3-amido-5-méthylphénol* (*amidométhylorcine*), dont le c peu soluble est en longues lamelles anhydres.

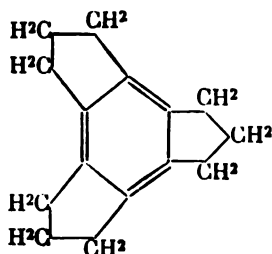
Cet *éther méthylique de la nitrosoorcine*, traité à : l'alcoolate de sodium et l'iodure de méthyle, fournit le *nitrosoorcine*



F. 118°.

que la nitration transforme en *dinitrométhylorcine* F.

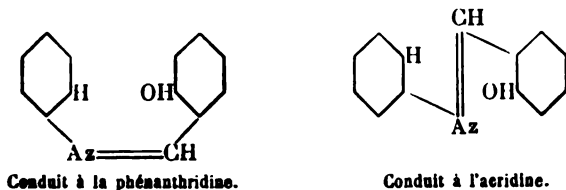
sation de la pentanone cyclique C^8H^8O fournit, comme celle de l'acétone ordinaire, les produits $C^{10}H^{14}O$ et $C^{15}H^{20}O$. L'analyse se poursuit même plus loin : par condensation au moyen du gaz chlorhydrique sec, l'auteur a pu obtenir un hydrocarbure qui serait la mésitylène de la pentanone. Cet hydrocarbure a la formule brute $C^{15}H^{18}$, comme le montre son analyse et la cryoscopie dans le benzène. Sa formule de constitution est vraisemblablement la suivante :



Il résiste à l'action du permanganate étendu ; mais il est attaqué énergiquement par l'acide azotique étendu et l'acide chromique en solution acétique.

L. SIMON.

Sur l'aldéhyde salicylique ; F. BLAU (*Mon. t. Ch.*, t. 18, p. 123-141 ; 15.4.97). — Möhlau a obtenu, il y a longtemps (*Bull.*, t. 47, p. 359), de l'acridine dans la condensation de l'aldéhyde salicylique et de l'aniline en présence de chlorure de zinc ; plus tard, Amé Pictet [*Bull.* (3), t. 4, p. 323] a obtenu la phénanthridine, jusqu'alors inconnue, au moyen de la pyrogénéation de la benzylidènesaniline ; l'auteur a repris les expériences de Möhlau, pensant qu'outre l'acridine, il avait dû se faire de la phénanthridine.



En opérant comme l'a indiqué Möhlau, il a eu de trop faibles rendements qu'il a pu améliorer en remplaçant le chlorure de zinc par l'anhydride phosphorique et le faisant réagir non pas sur le mélange des deux réactifs, mais sur l'o.-oxybenzylidénanilide. Il a ainsi obtenu un corps exempt d'azote et fondant à 92° ; la liqueur acide ne contenait que de l'acridine fondant à 105° , aisément trans-

formable en dihydroacridine, non basique, F. 169°, tandis que la phénanthridine F. à 104°, mais fournit un *dérivé dihydrogéné basique* F. à 90°.

En voulant condenser la salicylidènanilide au moyen de l'acide sulfurique concentré, on a obtenu un *acide sulfoné de cette salicylidènanilide*, qui forme de fines aig. jaunes contenant une molécule d'eau de crist.

Le *sel de sodium* a pour formule $C^{13}H^{10}AzSO^3Na + C^{13}H^{11}AzSO^4$, le *sel de baryum* $(C^{13}H^{10}AzSO^4)^2Ba + 4H^2O$; il est sol.; le *sel d'argent* est en fines aiguilles d'un jaune citron $C^{13}H^{10}AzSO^4Ag + 2H^2O$. Cet acide sulfoné est dédoublé en solution alcaline, en aniline et acide sulfoné de l'aldéhyde salicylique, acide sirupeux dont le *sel de sodium* $C^7H^8SO^3Na + 2H^2O$ est peu sol. dans l'alcool; le *sel de baryum* $C^7H^8SO^3Ba + 3H^2O$ est très sol.; le *sel d'argent* $C^7H^8SO^3Ag$ l'est assez peu et a tendance à se réduire. Cet acide donne avec la phénylhydrazine un véritable sel F. 224-225° et non pas une hydrazone.

L'oxydation par l'oxyde d'argent en excès transforme cet acide dans l'acide sulfosalicylique déjà connu qui a été caractérisé par son éther méthylique F. 64-64°,5.

L. BOUVEAULT.

Sur les dérivés de l'acétophénone; S. GABRIEL et G. ESCHOU-BACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1126; 24.5.97). — 1° L'amidoacétophénone $C^6H^5-CO-CH^2AzH^2$, réduite par l'amalgame de sodium, régénère l'acétophénone avec dégagement de gaz ammoniac lorsqu'on additionne d'alcali;

2° L'oxime de l'éther phénylique $C^6H^5.C(AzOH)-CH^2OC^6H^5$ donne par réduction $C^6H^5-CH.AzH.CH^3$ avec départ de phénol;

3° La cyanacétophénone $C^6H^5-CO-CH^2CAz$, réduite par le sodium, fournit l'amine $C^6H^5-CH^2-CH^2-CH^2AzH^2$; réduite par l'amalgame de sodium, elle fournit le nitrile de l'acide alcool $C^6H^5-CHOH-CH^2-CAz$. Ce composé, traité par le perchlorure de phosphore, donne sous forme impure le nitrile phénylchlorolactique C^6H^5ClAz ; l'acide chlorhydrique fumant permet d'obtenir l'amide $C^6H^5-CHOH-CH^2-COAz^2H$. L'oxydation par l'hypobromite (méthode d'Hoffmann) n'a pas conduit jusqu'ici à l'oxamine $C^6H^5-CHOH-CH^2-AzH^3$.

L. SIMON.

Sur l'action de la potasse fondante sur l'acide o.-méthoxysulfamidobenzoïque; Charles WALKER (*Am. chem. Jour.*, t. 19, p. 578; 12.7.97). — En fondant l'ac. o.-méthoxysulfamidobenzoïque avec KOH à une température modérée, on obtient de

l'ac. *o*-oxysulfamidobenzoïque $\text{CO}^2\text{H} \cdot \text{C}^6\text{H}^3 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{SO}^2\text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$ qu'on ppte sous forme de paillettes blanches en traitant le produit de la réaction par HCl. Cet ac. f. à 231° en se décomposant. La sol. aq. est colorée en rouge par FeCl^3 . Le sel de Ba



crist. en aig. blanches; le sel de Ca (+ 6H²O) est en aig. soyeuses, celui de Na (+ 1½H²O) et celui d'Ag (anhydre) crist. en aig. blanches. Lorsqu'on chauffe à 150-160°, en vase clos, l'ac. *o*-méthoxysulfamidobenzoïque avec HCl concentré, on obtient de l'ac. salicylique.

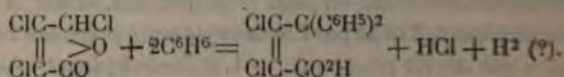
P. FREUNDLER.

Sur les oximes des acides phénoxychloromuconique et phénoxybromomuconique; John A. WIDTSOE (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 627; 8.9.97). — Le dérivé argentique de l'oxime phénoxybromomuconique est amorphe (Hill et Cornelison, *ibid.*, t. 16, p. 188 et 277). Traité par CH^3I , il se transforme dans l'éther correspondant $\text{C}^6\text{H}^2(\text{OC}^6\text{H}^5)\text{Br} \cdot \text{AzO}^3(\text{CH}^3)$ f. vers 170°, ins. dans H^2O , CS^2 et la ligroïne, sol. dans les autres diss. organiques. HCl en sol. alc. ou l'ac. et l'anhydride acétique transforment cet éther en anhydride. Avec HCl en sol. alc. bouillante il se forme de l'imide phénoxybromomaléïque. — Le phénoxybromomuconate de méthyle $\text{C}^6\text{H}(\text{OC}^6\text{H}^5)\text{BrO}^3\text{CH}^3$ crist. en aig. f. à 76°, sol. dans la plupart des diss. organiques. Traité par l'hydroxylamine il fournit l'éther de l'oxime qui a été décrit plus haut. — L'éther éthylique, obtenu par éthérification directe de l'oxime, crist. en lamelles soyeuses f. à 124°, peu sol. dans la ligroïne. — L'anhydride $\text{C}^6\text{H}(\text{OC}^6\text{H}^5)\text{BrAzO}^3$, obtenu en faisant agir HCl sur la sol. alc. ou acétique de l'oxime, fond à 126°; paillettes nacrées sol. dans l'alc. et l'acide acétique, peu sol. dans CHCl^3 et CS^2 , ins. dans H^2O . HCl le transf. en sol. alc. en imide phénoxybromomaléïque $\text{C}^6\text{H}(\text{OC}^6\text{H}^5)\text{BrAzO}^3$; tables incolores f. à 150°, sol. dans l'acétone, l'ac. acétique et les alcalis, peu sol. dans CHCl^3 , presque insol. dans la ligroïne et CS^2 . Les sol. alcalines se transforment peu à peu et renferment de l'ac. phénoxybromomaléïque. La combinaison de l'alc. méthylique et de l'imide : $\text{C}^6\text{H}(\text{OC}^6\text{H}^5)\text{BrAzO}^3 \cdot \text{CH}^3 \cdot \text{OH}$ cristallise dans C^6H^6 en longues aig. qui sont dissociées par H^2O . — Le dérivé argentique $\text{C}^6(\text{OC}^6\text{H}^5)\text{BrAzO}^3\text{Ag}$ se présente sous la forme de grains crist. jaunâtres. — L'éther méthylique de la phénoxychloromuxoxime $\text{C}^6\text{H}^2(\text{OC}^6\text{H}^5)\text{ClAzO}^3(\text{CH}^3)$ ne peut être préparé directement. Il crist. en aiguilles f. à 166°, ins. dans H^2O , sol. dans la plupart

des diss. organiques. — Le *phénoxychloromuconate de méthyle* $C^4H(OC^6H^5)ClO^3(CH^3)$ crist. en aig. f. à 59° , sol. dans les diss. organiques. — Il réagit avec l'hydroxylamine pour donner le composé décrit plus haut. — L'*anhydride* $C^4H(OC^6H^5)ClAzO^2$, préparé comme le dérivé bromé, crist. en tables brillantes, f. à 98° , sol. dans les dissolvants organiques sauf CS^2 . H^2O bouillante le dissout en le transformant en *phénoxychloromaléinimide* $C^4H(OC^6H^5)ClAzO^2$; aiguilles f. à 119° , sol. dans H^2O bouillante et les diss. organiques sauf dans la ligroïne. On l'obtient aussi en laissant reposer quelques jours une sol. alc. de l'oxime saturée de gaz HCl . L'imide se combine avec CH^3OH pour donner un composé crist. H^2O bouillante et les alcalis froids la transforment à la longue en acide phénoxychloromaléique.

P. FREUNDLER.

Sur l'action du chlorure d'aluminium et du benzène sur les chlorures et les bromures de l'acide chloromuconique, de l'acide bromomuconique et des acides correspondants; Frederick L. DUNLAP (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 641; 8.9.97). — Le chlorure de l'ac. chloromuconique $C^4HCl^3O^2$ (éb. $100-101^\circ$, $H=15^{mm}$), a été préparé en traitant l'ac. pyromucique par MnO^2 et HCl ($d=1,18$) et en chauffant ensuite le produit avec PCl^3 . Traité par $AlCl^3$ en présence de C^6H^6 et de CS^2 , il se transforme en ac. dichlorodiphénylcrotonique $C^4H^2Cl^2(OC^6H^5)^2$:



Cet ac. crist. en prismes incolores f. à 152° , sol. dans les diss. organiques, ins. dans H^2O . — Le sel de *Ba*, $Ba(C^{16}H^{11}Cl^2O^2)^2 \cdot 2H^2O$, crist. en petites aig. peu sol. dans H^2O ; le sel de *Ca* renferme aussi $2H^2O$. $KMnO^4$ oxyde cet ac. en sol. acétique en donnant de l'ac. diphénylacétique. $NaHg$ le transforme en ac. γ -diphénylbutyrique $(C^6H^5)^2 \cdot CH \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CO^2H$; f. à 106° , sol. dans les diss. organiques, ins. dans H^2O . — Le sel d'*Ag* est amorphe et ins. dans H^2O . — L'ac. dibromodiphénylcrotonique $(C^6H^5)^2CH \cdot CBr = CBr \cdot CO^2H$, s'obtient pareillement en traitant l'ac. bromomuconique par C^6H^6 et $AlCl^3$. On ne peut le préparer à partir du bromure d'ac. correspondant. Prismes aciculaires, f. à 147° , ins. dans H^2O , sol. dans les diss. organiques. — Le sel de *Ba*, $Ba(C^{16}H^{11}Br^2O^2)^2 \cdot 3H^2O$ est peu sol. dans H^2O bouillante; celui de *Ca*, $Ca(C^{16}H^{11}Br^2O^2)^2 \cdot 3H^2O$ cristallise en aig.; celui d'*Ag* est amorphe. L'éther méthylique crist. en pyramides à base quadratique f. à 80° ; sol. dans les diss.

organiques. KMnO_4 transforme l'ac. en ac. diphenylacétique et NaHg en acide diphenylbutyrique. Les sol. alcalines de l'ac. dibromodiphenylcrotonique se décomposent à chaud en donnant du *diphenylbromallylène* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CHBr}$. Le *dibromure* $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Br}_3$ crist. en grands prismes clinorhombiques qui f. à 130° en se décomposant. Il est soluble dans les diss. organiques, et donne avec SO_4H^2 concentré une coloration vert foncé. P. FREUNDLER.

Sur l'acide dit *caféotannique* (*glycosylcaféique*) et ses décompositions successives en ac. caféique, vinylpyrocatechine et pyrocatechine; H. KUNZ-KRAUSE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1617; 12.7.97). — Dans un travail antérieur, l'auteur avait dédoublé l'ac. matétannique en sucre incrist. et ac. dioxycinnamique ou caféique; c'est ce qu'avait fait antérieurement Hlasiwetz pour l'ac. caféotannique. L'identité des deux ac. tanniques était ainsi constatée.

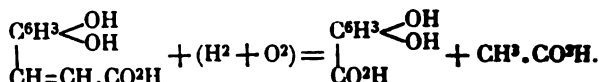
L'ac. caféique obtenu, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^2.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$, suit la règle des oxyacides aromatiques et perd, à 200° , une mol. de CO_2 , en laissant un résidu de vinylpyrocatechine $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^2.\text{CH}=\text{CH}^1.3.4$, inconnue jusqu'ici.

C'est une poudre brune, amorphe, donnant avec l'eau et l'alcool des solutions jaunes d'or que l'eau de Br précip., et susceptibles de quelques réact. col. dont la plus caract. est celle de SO_4H^2 conc. La dissol. orangée, qui se forme d'abord, prend une color. rouge carmin intense, par add. ménagée d' H^2O . Cette réact. coïncide avec celle indiquée par Tiemann et Will pour l'ac. isoférulique, éther p. monométhyl. du dioxystyrol. D'où l'auteur croit pouvoir déduire l'ident. de la vinylpyrocatechine et du dioxystyrol et poser la règle suivante: La vinylpyrocatechine 1.3.4, ses éthers et ses dérivés sont caract. par la color. rouge carmin qu'ils développent avec SO_4H^2 concentré.

Ce corps, très inst., ne dist. pas, même dans le vide; il se transf. alors en pyrocatechine. Ce fait coïncide avec les observ. de Rochleder et de Hlasiwetz sur la présence de pyrocatech. dans les produits de dist. sèche de l'ac. caféotannique et de l'ac. caféique. Par suite de la grande diffusion, dans les végétaux, de l'ac. glycosylcaféique (café et matétann.), on peut dire que toutes fois que la pyrocatech. sera reconnue dans la dist. sèche des plantes tannifères, on devra l'attribuer à la déc. d'ac. glycosyldioxycinnamique.

En outre, on a, plusieurs fois, observé la format. simult. d'ac. protocatechique et d'ac. acét., par fusion des ac. tanniques avec KOH.

Ce fait, qui fera l'objet d'un examen ultérieur, peut se traduire conform. à la const. admise, par la formule suivante :



H. COPAUX.

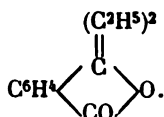
Déterminations cristallographiques de dérivés des acide nitrophénylcinnamiques ; E. SCACCHI (*Gazz. chim. ital.*, t. 25 I, p. 310). — Les isomères



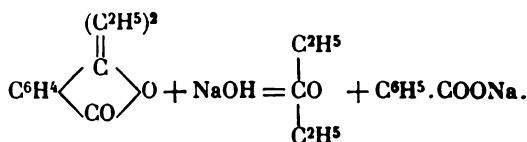
possèdent des formes cristallines différentes que l'auteur détermine.

G. F. JAUBERT.

Décomposition de la phthalide sous l'action des alcalis caustiques ; Pietro GUCCI (*Rendiconti dei Lincei*, 1897, t. 4, p. 295 avril 1897). — La diéthylphthalide



se scinde sous l'action des alcalis (NaOH) en donnant du benzoate de Na et de la diéthylcétone, d'après le schéma suivant :



L'auteur a préparé la diéthylphthalide par le procédé de Koth en chauffant au réfrigérant ascendant pendant 36 heures un mélange de poudre de Zn, d'anhydride phthalique et de IC^2H^5 . — On obtient une huile jaune, Éb. 209-216°.

Pour la scission indiquée par l'équation ci-dessus, on chauffe dans une cornue un mélange de diéthylphthalide de NaOH et de $\text{d}^2\text{H}^2\text{O}$, à 150° la diéthylcétone distille. — Si l'on emploie KOH, le rendement en diéthylcétone est moindre ; par contre, il se forme de l'acide phthalique.

G. F. JAUBERT.

Sur un produit d'addition de l'aniline et de l'éther dicarboxylglutaconique; Max GUTHZEIT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1757; 26.7.97). — L'action brutale de l'aniline sur l'éther dicarboxylglutaconique donne naissance à de l'éther malonique et au composé $C^6H^5.AzH.CH=C.(CO^2C^2H^5)^2$. — Si l'on opère en solution éthérée et à 0° avec un excès d'aniline (3-5 mol.), on obtient un produit d'addition qui a pour formule



et qui crist. dans la ligroïne tiède en prismes f. à 47°, sol. dans les dissolvants organiques, insol. dans H^2O . Ce composé est faiblement basique; il donne un *chlorhydrate* qui n'est stable qu'en sol. dans l'éther anhydre et qui se dissocie dans le vide. Sa sol. dans SO^4H^2 est colorée en jaune par $FeCl^3$, et en brun par $Cr^3O^7K^2$. Un excès d'aniline le transforme déjà à froid en β -*anilidoéthylène-dicarbonat d'éthyle* $C^6H^5.Az.CH=C(CO^2C^2H^5)^2$ et en éther malonique.

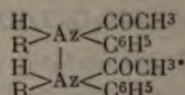
P. FREUNDLER.

Sur quelques produits d'addition des anilides; H. L. WHEELER, Bayard BARNES et J. H. PRATT (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 672; 8.9.97). — Les auteurs ont préparé un certain nombre de periodures de sels de bases organiques, et ils déduisent de l'existence de ces periodures certaines conclusions au sujet de la constitution des sels. — Le *triiodure d'ammonium* AzH^4I^3 crist. en prismes rhombiques. L'*iodure du chlorhydrate d'acétanilide* $(C^6H^5Az.COCH^3)HCl.I^2$, s'obtient en dissolvant le sel neutre ou le sel basique avec I dans l'ac. acétique bouillant. Aig. bleu foncé qui perdent facilement I. Le *bromhydrate* $C^6H^5AzH.COCH^3.HBr$ préparé en sol. chloroformique est un ppté incolore. Il donne un *diiodure* $(C^6H^5.AzHCOCH^3)^2.HBr.I^2$, en prismes tricliniques rouges.

En saturant de gaz HI une sol. d'acétanilide dans $CHCl^3$ ou l'éther acétique, on obtient le sel basique qui forme un *diiodure* $(C^6H^5AzHCOCH^3)^2.HI.I^2$, crist. en prismes clinorhombiques. — Le *chlorhydrate basique de p.-bromacétanilide*, est un ppté incolore qui forme un *diiodure* $(C^6H^4Br.AzH.COCH^3)^2.HCl.I^2$ en aig. violettes. — Le *diiodure du bromhydrate basique* crist. en prismes rouges, celui de l'*iodhydrate basique* (ppté incol.) crist. en prismes tricliniques rouges; le *tétraiodure* $(C^6H^4Br.AzH.COCH^3)^2HI.I^4$ est en crist. clinorhombiques rouge foncé. — La *méthyl-m-nitroacétanilide* fournit directement un *bromhydrate neutre* (ppté blanc) dont

le dibromure ($C^6H^4AzO^2.AzCH^3.COCH^3$).HBr.Br² crist. en prismes brunâtres et perd facilement Br. Le *tétraiodure du bromhydrate* est une poudre microscopique vert foncé. — HI réduit une sol. acétique de cette base sans former de sels. — En saturant de gaz HCl une sol. benzénique de formanilide, on obtient un mélange de sel neutre et de sel basique.

Le *chlorhydrate basique* ($C^6H^5AzHCHO$).HCl est hygroscopique et peu stable, de même que l'*iodhydrate basique* qui crist. en aig. sol. dans C^6H^6 . — L'*iodhydrate neutre* est mal crist. — Les sels de formanilide et de formo-p.-toluide se décomposent en sol. acétique à chaud. HCl transforme la m.-nitroacétanilide en *sel basique* lorsqu'on opère en sol. chloroformique, et la formo-p.-toluide en sel neutre en sol. dans l'éther acétique. La benzamide donne un iodhydrate neutre en sol. benzénique. — D'après les auteurs, les sels d'acétanilide possèdent la constitution :



P. FREUNDLER.

Synthèse du tétramidobenzène symétrique au moyen du dinitrodichlorobenzène; R. NIETZKI et A. SCHEDLER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1666; 12.7.97). — Les auteurs ont trouvé que le dinitrodichlorobenzène $C^6H^2.Cl^2.(AzO^2)^2$ 1.3.4.6 peut échanger ses deux atomes de Cl contre d'autres atomes ou groupes, le premier facilement et le second par une action un peu plus énergique. Ils ont obtenu en grande quantité ce composé, déjà préparé par Körner en introduisant le m.-dichlorobenzène dans un mélange d' $HAzO^2$ fumant de $D=1,48$ et d' H^2SO^4 . Lorsqu'on ajoute à une sol. alc. de ce composé une sol. alc. de AzH^3 , on obtient l'*amidochlorodinitrobenzène*, F. 174°, tandis que lorsqu'on le chauffe sous pression à 150° pendant environ 3 heures avec AzH^3 alc., il se forme le *diamidodinitrobenzène* ou *dinitro-m.-phénylènediamine*, déjà préparée par Nietzki et Hagenbach par nitration de la diacétyl-m.-phénylènediamine et qui fournit par réduction le *tétramidobenzène symétrique*. En chauffant le dinitrodichlorobenzène avec une sol. alc. d'aniline, les auteurs ont obtenu une *chlorodinitrodiphénylamine* de la constitution $C^6H^2.Cl.AzHC^6H^5(AzO^2)^2$ 1.3.4.6, F. 120°, et, par ébullition avec l'aniline, le *dianilidodinitrobenzène* correspondant, F. 186°. Ce composé se laisse facilement réduire par $SnCl^2$ et HCl pour donner le *diphényltétramidobenzène*. Ce dérivé est intéressant, parce qu'il doit, d'après sa constitution, présenter

certaines relations avec la classe des fluorindines. La formule donnée par Fischer et Hepp à la fluorindine la plus simple pourrait être contrôlée au moyen de la base ci-dessus, qui devrait se transformer par oxydation en cette matière colorante. Quoique les recherches aient donné un résultat négatif, on ne saurait pour le moment en conclure que la formule de constitution de la fluorindine doit être modifiée, et les auteurs se proposent de continuer leurs travaux sur ce sujet.

F. REVERDIN.

Sur les amidines mixtes; H. von PECHMANN (*D. ch. G.*, t. 30, .1779; 26.7.97). — Les amidines mixtes des types $R.C \begin{smallmatrix} \text{AzX} \\ \text{AzHY} \end{smallmatrix}$ pré-

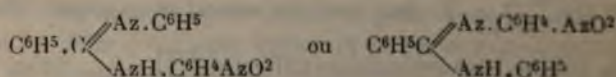
sentent le phénomène de tautométrie, c.-à-d. qu'on ne connaît qu'un seul dérivé correspondant à la formule ci-dessus ou à celle dans laquelle on a inversé X Y, $R.C \begin{smallmatrix} \text{AzY} \\ \text{AzHX} \end{smallmatrix}$. Lorsque X et Y sont tous

deux des radicaux aromatiques, on obtient 2 dérivés différents par méthylation du composé primitif, de sorte qu'on peut admettre que le dernier renferme 2 produits identiques par leurs propr. Si X représente les radicaux suivants H, CH³, AzH.C⁶H⁵, CH³C⁶H⁵, et Y un radical aromatique, on n'obtient qu'un dérivé méthylé qui répond toujours à la formule $R.C \begin{smallmatrix} \text{AzX} \\ \text{Az(CH}^3\text{)} \end{smallmatrix}.Y$, de sorte qu'on peut admettre pour les amidines mixtes du 2^e type la constitution suivante $R.C \begin{smallmatrix} \text{AzX} \\ \text{AzH.Y} \end{smallmatrix}$, Y étant seul un radical aromatique. C'est le

cas de la *benzénylphénylamidine* C⁶H⁵.C $\begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{AzH.C}^6\text{H}^5 \end{smallmatrix}$ qu'on prépare en traitant la benzanilide (50 gr.) par PCl⁵ (55 gr.) et en faisant agir ensuite AzH³ à 30 0/0 sur le résidu de la distillation dans le vide. On reprend ensuite par HCl, on pppte par AzH³ et on fait crist. dans l'alc. dilué. — L'*iodhydrate* crist. en prismes f. à 170°, sol. dans l'alc., ins. dans l'éther. — La benzénylphénylamidine s'unit directement à CH³I, à froid: la *méthylbenzénylphénylamidine* C⁶H⁵.C $\begin{smallmatrix} \text{AzH} \\ \text{Az(CH}^3\text{)} \end{smallmatrix}.C^6H^5$ crist. en aig. prismatiques f. à 85°, sol. dans la ligroïne bouillante. L'*iodhydrate* f. 214°; prismes quadratiques sol. dans l'alc., ins. dans l'éther, et le *picrate* crist. en prismes jaunes f. à 184°, sol. dans l'alc. — Chauffée avec CH³I, la méthylbenzénylphénylamidine se transforme en *diméthylphénylamidine* f. à 56°; traitée par les ac. minéraux bouillants ou par la OH à 20 0/0, elle se dédouble en méthylaniline, ac. benzoïque et AzH³.

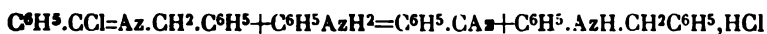
P. FREUNDLER.

Sur quelques amidines mixtes; H. von PECHMANN et Berthold HEINZE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1783; 26.7.97) — La *benzénylphényl-β-naphtylamidine* $C^6H^5Az^3H(C^6H^5)(C^{10}H^7)$ s'obtient indifféremment en chauffant des sol. étherées de chlorimidobenzanilide et de β-naphtylamine ou de chlorimidobenzoylnaphtylamine et d'aniline; on filtre et on décompose le ppté par AzH^3 ; prismes jaunes f. à 147°, sol. dans les dissolvants organiques, ins. dans H^2O . — En chauffant ce composé avec CH^3I à 100°, on obtient un mélange de 2 *dérivés méthylés*; l'un $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup Az(CH^3).C^6H^5 \\ \diagdown AzC^{10}H^7 \end{smallmatrix}$ crist. en prismes jaunes f. à 84° et donne un *iodhydrate* en aig. blanches f. à 243°, sol. dans l'alc., peu sol. dans l'éther; l'autre, $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup Az(CH^3)C^{10}H^7 \\ \diagdown AzC^6H^5 \end{smallmatrix}$ crist. dans l'alcool dilué en prismes jaunâtres f. à 110°, l'*iodhydrate* f. à 230°,5; aig. sol. dans l'alcool, peu sol. dans l'éther. Ces 2 dérivés peuvent être préparés directement par le procédé indiqué plus haut, en partant respectivement de la méthylaniline ou de la β-méthylnaphtylamine. Cette dernière base s'obtient en chauffant 12 h. en vase clos, un mélange de β-naphtylamine, d'iodure de méthyle et d'alc. méthylique. On la purifie par l'intermédiaire de la nitrosamine. Elle constitue un liquide incrist, éb = 296° (H. = 715 mm.). La *nitrosamine* crist. en paillettes blanches nacrées f. à 90°. — La *benzényl-m.-nitrodiphénylamidine*



se prépare par des procédés analogues. Elle crist. en prismes jaune citron f. à 118°, sol. dans l'alc. — Le mélange des *dérivés méthylés* correspondants, f. à 83-84°, et l'*iodhydrate* mixte à 224°, aig. jaunes sol. dans l'alc. — Le *dérivé* $C^6H^5C \begin{smallmatrix} \diagup Az(CH^3).C^6H^5 \\ \diagdown Az.C^6H^5.AzO^2 \end{smallmatrix}$ préparé avec la méthylaniline et la chlorimidobenzoylnitraniline, crist. en prismes jaunes f. à 107°,5, sol. dans l'alc.; l'*iodhydrate* est en aig. jaunes f. à 231° L'*isomère* $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup Az.C^6H^5 \\ \diagdown Az(CH^3).C^6H^5.AzO^2 \end{smallmatrix}$ crist. en prismes jaune citron f. à 97°,5; l'*iodhydrate* f. à 242°. — La *chlorimidobenzyl-m.-nitraniline* $C^6H^5.CCl = Az.C^6H^5.AzO^2$ s'obtient en faisant agir PCl^3 sur la benzoylnitraniline et en purifiant le produit débarrassé de $POCl^3$ par des crist. dans le benzène bouillant. Paillettes f. à 80, sol. dans les dissolvants organiques, sauf la ligroïne, décomposables par H^2O . — La *benzénylphénylbenzylami-*

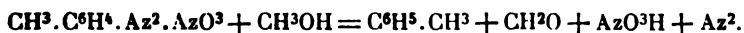
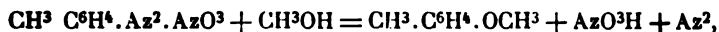
dine $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH.C^6H^5 \\ \diagdown Az.CH^3.C^6H^5 \end{smallmatrix}$ a été déjà décrite (Beckmann et Fellrath, *Ann. Chem.* t, 273, p. 1). On ne peut pas l'obtenir par le procédé général. — La chlorimidobenzoylbenzylamine $C^6H^5.CCl = Az.CH^3.C^6H^5$ se prépare en faisant agir PCl^5 sur la benzoylbenzylamine. Elle bout à 104° sous 60 mm., et à 110° sous 80 mm. et fume à l'air. — L'aniline réagit sur elle en sol. étherée en donnant un mélange de nitrile benzoïque et de benzylaniline



De même avec la méthylaniline, on obtient du nitrile benzoïque et de la méthylbenzylaniline.

P. FREUNDLER,

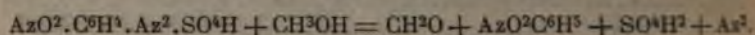
Sur la décomposition des diazoïques. Étude de l'action de l'alcool méthylique dans différentes conditions sur le sulfate et le nitrate de p.-diazotoluène ; William T. CHAMBERLAIN (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 531 ; 12.7.97). — L'action de l'alc. méthylique sur les sels de diazobenzène s'effectue principalement suivant les deux équations suivantes :



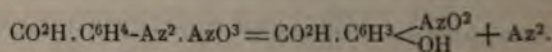
Action sur le nitrate. Sous $H = 760$, on obtient 99 0/0 de p.-méthoxytoluène, des traces de toluène et du dinitro-p.-crésol $CH^3.C^6H^3.(AzO^3)^2OH$ (1.3.5.4), f. à 80° , 5. Sous pression réduite il se forme 22 0/0 de p.-méthoxytoluène, 10 0/0 de toluène et un peu de mononitro-p.-crésol f. à 32° , et sous pression > 760 , 39 0/0 de méthoxytoluène. — En opérant en présence de CH^3ONa , on obtient 36 0/0 de toluène ; en présence de KOH 44 0/0 ; en présence de K^2CO^3 53 0/0 ; et en présence de ZnO 22 0/0 de toluène et 17 0/0 de méthoxytoluène. — **Action sur le sulfate.** Sous pression normale, on obtient 66 0/0 de p.-méthoxytoluène et des traces de toluène ; sous pression réduite 77 0/0 de méthoxytoluène, et en augmentant la pression, 61 0/0 de méthoxytoluène. — En présence de $NaOCH^3$, il se forme 32 0/0 de toluène, en présence de KOH 59 0/0 ; avec CO^3K^2 44 0/0, avec Zn en poudre 46 0/0 et pas du tout de p.-méthoxytoluène. En présence de ZnO , on obtient 20 0/0 de méthoxytoluène et 48 0/0 de toluène. — En résumé, la diminution de pression et de la température, la présence des alcalis caustiques et carbonatés, et de Zn favorise la production du toluène. — AzO^3H dilué saponifie le p.-méthoxytoluène en le nitrant ; il est sans action sur le dinitro-p.-éthoxytoluène. En traitant le p.-méthoxy-

toluène par un mélange de AzO^3H et de SO^4H^2 concentrés, on obtient du dinitro-p.-méthoxytoluène f. à 129° . F. FREUNDLER.

Sur la décomposition des diazoïques. Action de l'alcool méthylique sur les sels de nitrodiazobenzène et sur les acides nitrodiazobenzoïques; George F. WEIDA (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 547; 12.7.97). — L'action de l'alc. méthylique sur le sulfate d'o.-nitrodiazobenzène fournit exclusivement du nitrobenzène :

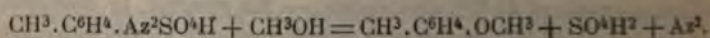


Avec les nitrates de p. et m.-nitrodiazobenzène, on obtient également du nitrobenzène avec de petites quantités des nitranisols correspondants. Les produits principaux de l'action de l'alcool méthylique sur les 3 ac. diazobenzoïques sont constitués par les éthers méthyliques des ac. méthoxybenzoïques correspondants. Toutefois, on obtient dans le cas du dérivé para un peu d'ac. anisique libre, et dans le cas du dérivé ortho, du benzoate de méthyle, si l'on est parti du sulfate, et de l'ac. nitrosalicylique si l'on part du nitrate :



Lorsqu'on fait agir l'alc. éthylique sur les ac. o. et m.-diazobenzoïques, on obtient surtout du benzoate d'éthyle; et sur l'ac. para, de l'ac. p.-éthoxybenzoïque. — Pour préparer l'o.-nitraniline employée dans ces recherches, l'auteur se sert d' AzO^3H concentré ($d = 1,478$). Pour séparer l'o.-nitroacétanilide non saponifiée, on se servira d'épuisements au chloroforme. F. FREUNDLER.

Sur la décomposition des diazoïques. Étude de l'action de l'alcool méthylique sur le sulfate d'o.-diazotoluène; William BROMWELL (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 561; 12.7.97). — Le sulfate de p.-diazotoluène n'est décomposé qu'à chaud par l'alc. méthylique tandis que le dérivé ortho l'est déjà à froid. Si l'on opère sous pression normale, on obtient presque exclusivement de l'o.-méthoxytoluène :



Les rendements sont les mêmes, qu'on opère à froid ou à chaud. — L'o.-méthoxytoluène est un liquide mobile réfringent, à odeur aromatique, sol. dans les dissolvants organiques, ins. dans H^2O .

$D = 0,9957$ à 0° ; $E_b = 171^\circ,4$; traité par SO^4H^2 concentré, il se transforme en *ac. o.-méthoxytoluènesulfonique*

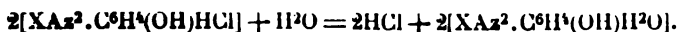


aiguilles f. à 212° , très sol. dans H^2O . Le sel de *K* crist. en tables rhombiques avec $\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ de crist., très sol. dans H^2O , peu sol. dans l'alco.; le sel de *Na* ($+\frac{5}{2}\text{H}^2\text{O}$) crist. en aig. efflorescentes. — Le sel de *Ba* crist. tantôt avec $2\text{H}^2\text{O}$ (tables transparentes), tantôt avec $1\text{H}^2\text{O}$, en sol. concentrée (agrégats crist.) — Le sel de *Ca* ($+\text{H}^2\text{O}$) très sol. dans H^2O , peu sol. dans l'alco.; tables incolores efflorescentes; celui de *Zn* ($+\frac{6}{2}\text{H}^2\text{O}$) est en tables rectangulaires efflorescentes, et le sel de *Mg* ($+\frac{5}{2}\text{H}^2\text{O}$) en prismes non efflorescents, sol. dans H^2O . — Le sel de *Cu* ($+\text{H}^2\text{O}$) crist. en prismes verts, et le sel de *Pb* ($+\text{H}^2\text{O}$) en paillettes nacrées, efflorescentes, qui se décomposent à l'air. — En traitant le sel de *Na* par PCl^5 , on obtient le *chlorure*



sous forme d'une masse crist. sol. dans H^2O , que AzH^3 transforme en *amide* $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^3.\text{OCH}^3.\text{SO}^2\text{AzH}^2$, aig. blanches f. à 137° . L'oxydation de cette amide par KMnO^4 en sol. aqueuse donne de l'*ac. o.-méthoxysulfamidobenzoïque* $\text{C}^6\text{H}^3.\text{OCH}^3.\text{CO}^2\text{H}.\text{SO}^2\text{AzH}^2$, f. à 211° . — L'oxydation de l'*o.-méthoxytoluène* par MnO^4K fournit de l'*ac. o.-méthoxybenzoïque* f. à 99° . P. FREUNDLER.

Sur les combinaisons de l'acide chlorhydrique avec les azophénols (III); J. T. HEWITT et F. G. POPE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1624; 12.7.97). — Les dérivés *o.-chlorés*, *m.-chlorés* et *m.-bromés* du benzène-azo-phénol sont faciles à obtenir combinés avec une $\frac{1}{2}$ mol. d'eau. Cette eau s'élimine facilement et s'additionne de nouveau aussi facilement; cette addition d'eau paraissant être liée à l'action des acides, les auteurs ont fait des recherches sur les chlorhydrates de diverses combinaisons *p.-oxyazoïques*. Ils les ont obtenus en faisant passer dans la solution des azophénols dans le benzène un courant d'acide chlorhydrique sec. Ils décrivent les chlorhydrates du benzène-azo-phénol, de l'*o.-chlorbenzène-azo-phénol*, des dérivés *m.* et *p.* correspondants, des *o.*, *m.* et *p.-toluène-azo-phénols*, puis ils étudient l'action de l'eau sur ces chlorhydrates et montrent qu'ils se transforment en leurs hydrates. D'après les recherches des auteurs, la formation des azophénols hydratés peut s'expliquer par un simple remplacement de l'acide chlorhydrique par l'eau :



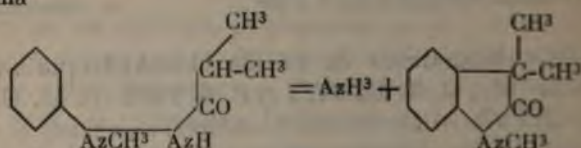
L'eau renfermée dans ces composés ne peut pas être considérée comme de l'eau de cristallisation, puisque les azophénols anhydres, même mis en contact avec l'eau froide, ne s'en emparent pas. Les auteurs ont cherché à se rendre compte de la place qu'occupe dans la molécule des chlorhydrates l'acide chlorhydrique d'addition; ils ont examiné à ce sujet les propriétés salifiables des azophénols acylés et alcoylés, mais leurs recherches ne permettent pas jusqu'ici de tirer une conclusion à ce sujet.

F. REVERDIN.

Sur la fixation d'oxygène sur le tétrabromofurfurane; Henry A. TORREY (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 668; 8.9.97). — L'az-dibromofurfurane s'oxyde rapidement à l'air. Le tétrabromofurfurane ne s'oxyde qu'à la lumière directe du soleil, surtout dans 0 sec. Il se forme du bromure de dibromomaléyle et un peu d'anhydride dibromomaléique. La réaction est complète au bout de 6-7 h. Si l'on continue, le bromure de dibromomaléyle se décompose peu à peu en donnant de l'anhydride dibromomaléique f. à 115°; le bromure f. à 59°.

P. FREUNDLER.

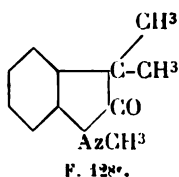
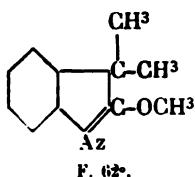
Sur l'indolinone (II); K. BRÜNNER [*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 96-122 (15.4.97); voir *Bull.*, t. 16, p. 2078]. — L'isobutyrylméthylphénylhydrazide, chauffée avec de la chaux, se condense suivant le schéma



L'auteur a vérifié que cette réaction, qui s'étend à la méthylphénylhydrazide de l'acide propionique, s'applique également à l'isobutyrylphénylhydrazide qui, au lieu de donner une triméthyle, fournit une diméthylindolinone; dans ce dernier cas, la réaction se fait avec un rendement de 80 0/0; la faible portion qui n'a pas réagi suivant le schéma indiqué a été transformée par la chaux en acide isobutyrique et aniline. La diméthylindolinone forme de magnifiques cristaux rhomboédriques, F. 151°, peu sol. dans l'eau, même chaude, très sol. dans l'alcool, moins sol. dans l'éther et la ligroïne; elle bout à 302°,5 sous 759 mm. Ce composé ne se combine pas avec les acides, ni avec les chlorures d'or et de platine; il fournit, au contraire, des sels avec les bases, dont le plus stable est celui d'argent, F. à 240-245°.

Ce sel d'argent, chauffé avec de l'iodure de méthyle en tube

cellé, fournit un *éther méthylique* en lamelles incolores d'une agréable odeur de fleurs qui fond à 62°; le sel de potassium fournit un *éther isomère* fondant à 128° et qui est identique à la triméthylindolinone obtenue avec l'isobutyrylméthylphénylhydrazide



La *diméthylindolinone* est bien une base secondaire, car elle fournit un *dérivé acétylé* en courtes pyramides F. 105°, un *dérivé nitrosé* peu stable F. 60°, un *dérivé nitré* en aig. jaunes F. 252-256°, un *dérivé dibromé* F. 181°. Ce *dérivé bromé* est identique à celui que l'on obtient dans l'action du brome sur le sel de zinc de la base $(C^{10}H^{11}Az)^3$, obtenue dans l'action du chlorure de zinc sur l'isobutyrylméthylphénylhydrazide (*Bull.* t. 16, p. 624).

La réduction de la diméthylindolinone est difficile à réaliser; on y arrive cependant à l'aide de l'alcool amylique et du sodium; on obtient alors une *diméthylindoline* différente de celles déjà connues, qui forme de longues aig. crist. F. à 35°; très sol. dans les dissolvants organiques et constituant une base énergique. Son *chloroplatinate* est en petites aig. F. à 200°; son *oxalate* F. 139°. On obtient cette même diméthylindoline par réduction de la base trimoléculaire $(C^{10}H^{11}Az)^3$ par la poudre de zinc en solution acide ou par le sodium et l'alcool amylique. Son *dérivé nitrosé* est en lamelles jaunes F. à 66°; on obtient en même temps un autre produit moins sol. F. 192° qui semble être un *dérivé nitro-nitrosé*.

L. BOUVEAULT.

Dérivés du 1-phényl-3-méthyl-2.4-pyrrodiazol; A. ANDREOCCI (*Rendiconti dei Lincei*, 1897, t. 4, p. 293; mai 1897). — L'auteur a préparé les iodométhylates du phénylméthylpyrrodiazol, du phénylpyrrodiazol et du phénylméthylpyrazol. Toutes ces combinaisons se transforment en sulfates, nitrates et chlorures sous l'action des sels d'Ag correspondants. — Leurs chloroplatinates sont peu solubles dans l'eau et cristallisent sans H^2O . — On peut isoler la base ammonium de ces comb. en traitant leur sulfure par BaO. — Ces bases bleussent le tournesol, absorbent CO^2 et chassent AzH^3 de ses combinaisons.

En faisant agir IC^3H^5 à 100-120° sur le 1-phényl-3-méthyl-2.4-

pyrrodiazol, il se forme l'iodure de 1-phényl-3-méthyl-2-4-pyrrodiazoléthylammonium $C^6H^5Az \begin{Bmatrix} C^6H^5 \\ CH^3 \\ 1.C^2H^5 \end{Bmatrix}$, prismes durs F. 181-182°.

Le bromure $C^6H^5Az \begin{Bmatrix} C^6H^5 \\ CH^3 \\ Br.C^2H^5 \end{Bmatrix}$, F. 222-224°, a été préparé de même.

Ces deux produits ont été étudiés, au point de vue thérapeutique, par MM. Monaco et Tassili, qui leur ont trouvé des propriétés antithermiques et antiseptiques.

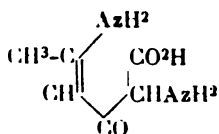
G. F. JAUBERT.

Sur les produits d'addition halogénés de la pyridine; P. F. TROWBRIDGE et O. C. DIEHL (*Am. chem. Journ.*, t. 19, p. 558; 21.5.97). — En faisant passer CO^2 chargé de Br dans une sol. aq. d'iodhydrate de pyridine, on obtient un *dibromure* $C^5H^5Az.HI.Br^2$, qui crist. dans l'alc. en tables prismatiques rougeâtres, f. à 175°; sol. dans l'alc. et $CHCl^3$, insol. dans H^2O . — Le *bromure d'iodométhylate* $C^5H^5Az.CH^3I.Br^2$; obtenu d'une façon analogue, crist. en aig. orangées f. à 62°, sol. dans l'acétone et l'alc., insol. dans H^2O et l'éther. — Le *dibromure d'iodéthylate* $C^5H^5Az.C^2H^5I.Br^2$ est en crist. orangés sol. dans l'alc. f. à 26°. — Des procédés analogues ont fourni les trois chlorures suivants : $C^5H^5Az.HI.Cl^2$ (prismes f. à 176°, sol. dans l'alc.); $C^5H^5Az.CH^3I.Cl^2$ (poudre jaune f. à 185°) et $C^5H^5Az.C^2H^5I.Cl^2$ (poudre jaune f. à 123°). — Lorsqu'on fait arriver des vapeurs de Br dans une sol. chloroformique de pyridine, on obtient le *tétraméthylate* $C^5H^5Az.Br^4$ en fines aig. rouges, peu stables, qui f. à 58°,5. Le *bromhydrate* $C^5H^5Az.HBr$ crist. en paillettes déliquescentes f. avec décomposition vers 200°, sol. dans l'alc. $CHCl^3$ et H^2O , insol. dans l'éther. — Le *bromométhylate* $C^5H^5Az.CH^3Br.1,5H^2O$ crist. dans l'alc. en prismes l. à 135°,5, sol. dans H^2O , l'alc. et $CHCl^3$, ins. dans l'éther. — Le *brométhylate* $C^5H^5Az.C^2H^5Br$, s'obtient en chauffant au réfrigérant ascendant de la pyridine et du bromure d'éthyle, crist. blancs, f. à 112°, sol. dans l'alc. et H^2O , ins. dans l'éther. — I déplace Br des bromhydrate et bromométhylate de pyridine, partiellement ou complètement suivant la température. Ainsi le *tétraiodure* $C^5H^5Az.CH^3I.I^4$ (paillettes bronzées) a été obtenu en traitant le bromométhylate en sol. dans KI ou dans l'alc. Le composé $C^5H^5Az.C^2H^5I.I^4$ est huileux. — En faisant arriver des vapeurs de Br dans une solution aqueuse de bromhydrate de pyridine, on obtient le *perbromure* $(C^5H^5Az.HBr)^2Br^3$ en prismes orangés f. à 125°. — Si l'on arrête l'opération plus tôt, il se dépose des

crist. jaunes f. à 93°, sol. dans l'alc., qui constituent le *bromure* $C^5H^5Az.HBr.Br$. Le *dibromure du bromométhylate* $C^5H^5Az.CH^3Br.Br^2$ se prépare d'une façon analogue ; masse crist. orangée, f. à 66°, sol. dans l'alc., ins. dans $CHCl^3, CHCl^3, H^2O$ et l'éther. Le *dibromure du bromométhylate* f. à 35°. — Le *chlorure* $C^5H^5Az.HBr.Cl^2$, s'obtient en sat. de Cl une sol. aq. de bromhydrate de pyridine ; crist. jaunes, peu stables, f. à 51°. Le *chlorure du bromométhylate* et celui du *brométhylate* $C^5H^5Az.C^2H^5Br.Cl^2$, constituent des pptés jaunâtres. Une sol. de pyridine dans $CHCl^3$, saturée de Cl sec abandonne par évaporation une huile jaune que H^2O transforme en une poudre blanche insol., neutre, sans action sur KI. — En traitant $C^5H^5Az.HCl$ par une sol. alc. d'iode en excès, on obtient l'*hexaiodure* $C^5H^5Az.HI.I^6$, f. à 71° ; le *tétraiodure de l'iodométhylate* $C^5H^5Az.CH^3I.I^4$, obtenu d'une façon analogue, crist. en aig. verdâtres, sol. dans l'alcool. — Le *periodure de l'iodéthylate* est une huile verdâtre. — En bromant le chlorhydrate et les chloralcoylates de pyridine en sol. aqueuse ou dans $CHCl^3$, on obtient les composés suivants : $C^5H^5Az.HBr.Br^2.2H^2O$ (prismes orangés f. à 120° sol. dans l'alc.) ; $C^5H^5Az.HBr.Br$ en aig. jaunes d'or f. à 88° ; $C^5H^5Az.CH^3Br.Br$ f. à 83° ; $C^5H^5Az.CH^3Br.Br^2$ en aig. orangées f. à 55°, sol. dans l'alc. ; $C^5H^5Az.C^2H^5Br.Br^2.2H^2O$ en paillettes rougeâtres f. à 15°. — En résumé I en excès déplace complètement Br et Cl en formant des periodures ; Br déplace également Cl. Les différents produits d'addition cèdent en général I et Br à CS^2 .

P. FREUNDLER.

Production de quelques nitro- et amido-hydroxypicolines ;
A. LAPWORTH et J. NORMAN COLLIE (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 838 ; 7.97). — En oxydant par AzO^3H la dioxypicoline, les auteurs ont obtenu la β' -nitro- α' -dioxypicoline $CH^3-C^5H^5AzH(OH)^2AzO^2$. Ce comp. crist. dans l'eau chaude. Il se comb. aux alcalis et à AzH^3 pour donner des sels. Il ne fond pas à 320°. Il donne avec Br un dérivé monobromé. Par réduction à froid au moyen de Sn et HCl, ce dérivé nitré fournit la *dioxyamidopicoline* $C^5H^5Az^2O^2 + 3H^2O$ infus. Cette base est sol. dans l'eau, l'acétone, l'alcool ; ins. dans $CHCl^3$ et C^6H^6 . Elle donne des sels avec les ac. minéraux. A 100°, elle ne perd que $2H^2O$. Les auteurs la représentent par la formule



elle décompose également les carbonates alcalins. Par ébullition avec l'eau, elle perd AzH^3 et donne un composé $C^{12}H^{13}Az^{2}O^4$, ins. dans la plupart des solv. Celui-ci est déc. par HCl bouil. en donnant le *chlorhydrate d'une trioxypicoline* f. à $89-90^\circ$. Cette trioxypicoline se produit encore quand, dans la réd. du dérivé nitré dont il a été question plus haut, on a laissé la température s'élever.

La trioxypicoline $C^6H^7AzO^3 + 2H^2O$ est faiblement sol. dans les solv. org. Déshydratée par l'alc. abs., elle devient insol.; elle f. à $280-282^\circ$ (corr.). Elle réduit le nitrate d'argent et le chlorure de platine. Sa sol. dans $NaOH$ absorbe l'O de l'air. Elle donne une série de colorations sous l'infl. de divers agents. Ces prop. marquent une analogie évidente avec le pyrogallol. A. VALEUR.

Synthèse de l'isoquinoléine et de ses dérivés (II); C. POME-RANZ [*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 1 (20.3.97); voir *Bull.*, t. 12, p. 1420].

— Les aldéhydes et les acétones aromatiques se condensent avec l'amidoacétal en donnant un dérivé benzylidénique qui se condense à son tour en fournissant des dérivés de l'isoquinoléine; l'auteur a déjà décrit de semblables synthèses en partant de l'aldéhyde benzyle et de l'acétophénone.

B-1-méthylisoquinoléine. — On emploie l'aldéhyde o.-méthylbenzoïque, préparée à l'aide de l'o.-xylène par la méthode d'Etard, modifiée par Bornemann. On obtient sans difficulté le dérivé benzylidénique, mais la condensation ne se fait pas aussi bien que celle des corps déjà décrits. Il faut dissoudre le *méthobenzylidénamidoacétal* dans l'acide sulfurique concentré et refroidi, abandonner le mélange 2 heures à lui-même, ajouter le même volume d'oxychlorure de phosphore et chauffer un quart d'heure à feu nu; la base est ensuite extraite à la manière ordinaire. Elle forme un liquide incolore, Eb. 258° ; son *chlorhydrate* et son *sulfate* sont fluorescents; son *chloroplatinate* est en aig. rouges contenant $2H^2O$; son *picrate* est en aig. jaunes F. $204-205^\circ$.

B-3-méthylisoquinoléine. — L'aldéhyde du p.-xylène se condense sans difficulté et fournit une *méthylisoquinoléine* crist. et blanche qui F. 83° , Eb. $263-264^\circ$; son odeur est faible et ses solutions ne sont pas fluorescentes. Le *picrate* F. 212° .

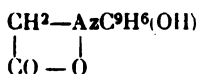
L'o.-chloroisoquinoléine, obtenue de même, est volatile avec la vapeur d'eau et crist., F. 55° ; l' α -phénylisoquinoléine provenant de la benzophénone F. $87-88^\circ$. L. BOUVEAULT.

Sur l'acide o.-quinolyloxyacétique; O. NAGEL [*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 31; 20.3.97]. — L'o.-oxyquinoléine sodée en solution

hydroalcoolique est additionnée d'acide monochloracétique ; l'alcool est ensuite distillé, puis évaporé à sec, et la masse cristalline restante reprise par l'eau et neutralisée par l'acide chlorhydrique. L'éther enlève à cette solution neutre la moitié de l'oxyquinoléine régénérée. On chasse l'éther contenu dans la solution aqueuse, on concentre et on ajoute une solution concentrée de chlorure stanneux qui provoque un précipité que l'on fait recristalliser dans l'eau bouillante. Les crist. sont ensuite mis en suspension dans l'eau et décomposés par H^2S . La solution aqueuse filtrée et évaporée fournit le chlorhydrate de l'acide cherché en aig. jaunes, solubles dans l'eau et l'alcool. Pour obtenir l'acide libre, il faut recourir à l'oxyde d'argent ; on filtre la liqueur et l'on ajoute un excès de nitrate d'argent qui provoque la formation d'un précipité caséeux de *sel argentique* que l'on lave et décompose par H^2S . L'*acide quinolyloxyacétique* est en petites aig. blanches, jaunissant à la lumière ; il est très sol. dans l'eau, peu dans l'alcool, insoluble dans l'éther, le benzène et le chloroforme, F. à 176° .

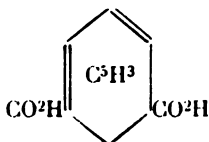
Le *sel de plomb*, longues aig. peu solubles ; le *sel de baryum*, aig. blanches assez sol. ; le *sel de potassium*, très sol., contient H^2O . Le *chloroplatinate* $(C^{11}H^9O^3Az.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$, F. 210° ; le *chloromercure* $B^2HgCl^2 + 3H^2O$; le *chlorostannate* $B.HCl.SnCl^2 + H^2O$; l'*iodhydrate* $B.HI + 2H^2O$, F. 193° ; le *sulfate* $B.SO^4H^2 + 2H^2O$ est très sol., F. 45° . Le *dérivé dibromé* F. 203° .

Quand on tente de préparer ce même acide en solution aqueuse, on obtient un produit soluble dans l'éther et insoluble dans les alcalis qui fond à 59° et semble à l'auteur devoir être une bétaine



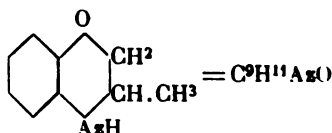
L. BOUTEVILLE.

Sur les $\alpha\alpha'$ -diphénylpyridine et pipéridine ; C. PAAL et C. DEMELER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1499 ; 28.6.97). — Les auteurs se sont proposé d'établir la constitution de la diphénylpyridine en la transformant en un dérivé connu de la pyridine. Ils l'ont d'abord transformée en dérivé diaminé qui, par $KMnO^4$, donne l'ac. dipicolique ($\alpha\alpha'$ -pyridinedicarbonique)

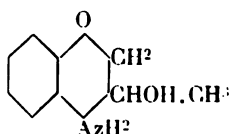


F. 226-227°. — En réduisant l' $\alpha\alpha'$ -diphénylpyridine par Na, en sol. alcool., on obtient l' $\alpha\alpha'$ -diphénylpipéridine; F. 69°. Le chlorhyd. fond à 296°, le chloroplat. à 206°, le chloraurate à 202°. A. DESGREZ.

Sur le phénacétol nitré et une synthèse de la 2-méthylphénemorpholine (β -méthyldihydrobenzoparoxazine); R. STIERMER et H. BROCKERHOF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1631; 12.7.97). — Le phénacétol-p.-nitré $\text{AzO}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{O}.\text{CH}^2.\text{CO}.\text{CH}^3$ s'obtient en traitant le phénate de K p.-nitré par $\text{CH}^3\text{Cl}.\text{CO}.\text{CH}^3$, F. 81°. Le dérivé o.-nitré s'obtient de même. Ces deux composés donnent une semicarbazone et une hydrazone. Le second, réduit par Sn et HCl, donne deux bases : l'une secondaire, huileuse ; l'autre tertiaire, solide. Elles se séparent par la vapeur d'eau. A la première, les auteurs assignent la constitution

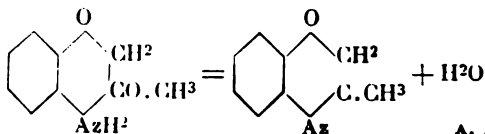


C'est une méthyldihydrobenzoparoxazine formée, par perte de H^2O , aux dépens de l'alcool secondaire.



d'abord produit dans la réduction. Elle réagit sur $\text{KOC}.\text{Az}$ en donnant $\text{CO} < \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{AzC}^9\text{H}^{10}\text{O} \end{smallmatrix}$, ou sur $\text{KSC}.\text{Az}$ en donnant $\text{CS} < \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{AzC}^9\text{H}^{10}\text{O} \end{smallmatrix}$.

Les auteurs décrivent quelques autres dérivés de cette base. La base formée simultanément ne réagit ni sur le cyanate de phényle, ni sur CHCl^3 . Elle est donc bien tertiaire, F. 106°. Sa form. $\text{C}^9\text{H}^{13}\text{Az}()$ ou $\text{C}^9\text{H}^{13}\text{AzO}^3$ reste incertaine. — Si on réduit le phénacétal o.-nitré par le chlorure d'étain, on obtient l' α -méthylbenzoparoxazine, formée par déshydratation de l'o.-aminophénacétol

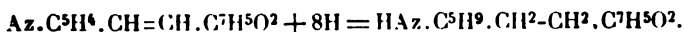


A. DESGREZ.

Dédoublément de la β -propylpipéridine en ses composés actifs; J. D. GRANGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1060; 12.4.97). — La β -propylpipéridine s'obtient par l'action de KOH sur la β -propylchloroamylamine ($\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^3\cdot\text{CH}(\text{C}^3\text{H}_7)\text{CH}^2\text{AzH}^2$, B. à 174°, sous 758 mm. Moins toxique que la conicine. Complètement inactive sur la lum. pol. Pour la dédoubler, on la dissout dans l'ac. tartrique droit; on conc. la sol. à l'état sirupeux. On ajoute q. q. cristaux de tartrate acide de conicine. Il se forme une masse de crist. de tartrate droit de β -propylpipéridine gauche. Les eaux-mères sont traitées par un excès de KOH solide. La base droite se sépare sous forme d'une huile que l'on entraîne par H^2O et dessèche sur KOH. On la dissout dans une sol. d'acide tartrique gauche et on évapore jusqu'à crist. Les deux tartrates, traités par KOH étend., donnent les bases que l'on entraîne par un courant de vapeur d'eau. Le rendement en base droite est plus faible que celui en base gauche. Pour celle-ci, on a $\alpha_n = -5^\circ,44$; pour la première, $\alpha_n = 6^\circ,39$.

A. DESGREZ.

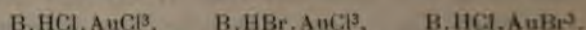
Sur la pipéronyl-picoline; J. THIEMICH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1578; 12.7.97). — L'auteur a étudié, sur les conseils de Ladenburg, la *pipéronyl-picoline* qu'il a préparée en faisant réagir le pipéronal sur la picoline en les chauffant pendant 6 heures à 190-200° sous pression, en présence d'une petite quantité de chlorure de zinc. Le *chlorhydrate* de cette base est en crist. brillants, F. 265-267°; la base elle-même se présente sous la forme d'une huile se concrétant rapidement, F. 109°. Elle donne avec les acides nitrique et sulfurique des sels jaunes difficilement solubles. Son *picrate* est en aig. fines, F. 214-217°. Ses *sels doubles de platine, de mercure et d'or* ont été préparés par l'auteur. La pipéronyl-picoline s'empare de deux atomes de brome pour former un *dibromure* qui est en poudre blanche. Réduite en solution dans l'alcool amylique par le sodium, elle fournit la *pipéronyl-pipéridine*, d'après l'équation



Cette base distille à 180-182° sous une pression de 100 mm. en une huile épaisse et presque incolore qui brunit à l'air. Son *picrate* est une poudre crist. jaune, F. 178°. Ses *sels doubles de platine, d'or et de mercure* sont aussi décrits par l'auteur. F. REVERDIN.

Nouveaux sels d'or d'hyoscine, d'hyoscyamine et d'atropine; H. A. DICKINSON JOWETT (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 679; 7.97). — L'auteur a préparé une série de composés résultant de la combi-

raison du chlorure et du bromure d'or avec les chlorhydrates et bromhydrates d'hyoscine, d'hyoscyamine et d'atropine. Ils répondent aux formules générales suivantes :



A. VALEUR.

Sur quelques dérivés de l'isonarcotine et une nouvelle base, l'hydrodicotarnine; E. BANDOW (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1745; 26.7.97). — L'isonarcotine inactive n'a pu être dédoublée en bases droite et gauche, par cristallisation des tartrates et régénération de la base. — Roser a montré que l'hydrate d'éthyl-narcotinium se transforme facilement en une base nouvelle, la ψ -homonarcéine. L'isonarcotine étant combinée avec $\text{C}^2\text{H}_5\text{I}$ et la comb. transformée en hydrate par AgOH , l'auteur n'a pas obtenu d'homonarcéine en abandonnant cette comb. avec H_2O , même en sol. conc. La sol. évaporée ne laisse déposer que la comb. initiale. Le comp. formé par CH_3I et AgOH se comporte de même.

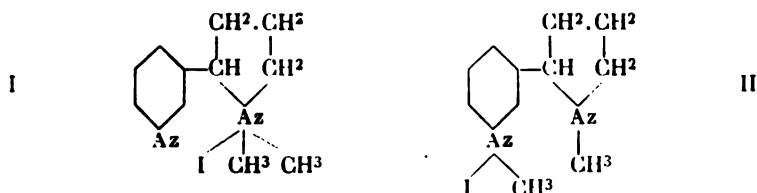
En essayant d'obtenir l'isonarcotine nitrée en partant de l'acide opianique nitré et de l'hydrocotarnine, l'auteur n'ayant pas réalisé les conditions exactes de la réaction indiquée par Liebermann, a obtenu une nouvelle base formée par l'action de SO^4H^2 sur l'hydrocotarnine, l'acide opianique nitré n'étant pas entré en jeu. Cette base $\text{C}^{24}\text{H}^{28}\text{Az}^3\text{O}^6$ F. 205° diffère de la cotarnine et de l'hydrocotarnine par son insolubilité dans AzH^3 . C'est l'hydrodicotarnine. Le bromhydrate fond à 218-220°, l'iodhydrate à 227-229°. L'hydrodicotarnine doit son nom à ce qu'elle provient de l'oxydation de 2 mol. d'hydrocotarnine : $2\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{Az}^3 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}^{24}\text{H}^{28}\text{Az}^3\text{O}^6$. — Le mémoire se termine par un tableau comparatif des propriétés de la cotarnine, de l'hydrocotarnine et de l'hydrodicotarnine.

A. DESGREZ.

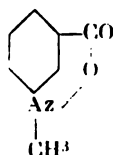
Sur les iodométhylates de nicotine; A. PICTET et P. GENEQUAND (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2117; 27.9.97). — Les auteurs rappellent les travaux de Planta et Kékulé, d'Etard et de Pinner sur la nicotine. Le diiodométhylate de cette base $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^3(\text{CHI})^2$ F. 218° s'obtient par l'action de CHI_3 en excès sur la nicotine en sol. méthyllique. Comme la base est biacide, elle donne deux monoiodométhylates isomériques $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^3.\text{CHI}$. L'un s'obtient par la réaction de quantités équimoléculaires de base et d'iodure. L'autre se prépare en faisant l'iodhydrate de la base; HI se comb. dans ce sel au même at. de Az qui fixe CHI_3 et possède le caractère le plus

basique. CH_3I se comb. à ce sel en donnant $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^2.\text{HI}.\text{CH}_3\text{I}$, la mol. d'iodure saturant le 2° Az. Par CO_3Na^2 , ce comp. se dédouble en donnant l'isomonoiodométhylate.

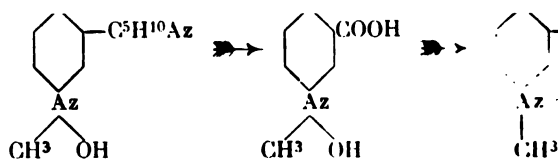
Le monoiodhydrate $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^2.\text{HI}$ s'obtient en faisant réagir à l'ébul., en sol. alcoolique, 1 mol. de nicotine sur 1 mol. de diiodhydrate. Ce dernier se forme par réaction de la base et de HI, au B.-M. et évapor. à sec, F. 195° . — L'iodhydrate d'isomonoiodométhylate $\text{C}^{10}\text{H}^{14}.\text{Az}^2.\text{HI}.\text{CH}_3\text{I}$ F. à 209° et l'isomonoiodométhylate F. à 164° . Il fixe facilement CH_3I et donne, avec AgCl , le chlorométhylate corresp. — La préparation de deux produits d'addition différents de la nicotine avec 1 mol. de CH_3I , composés qui possèdent l'un et l'autre les propriétés d'iodures d'ammonium quaternaires, confirme, d'après les auteurs, le caractère tertiaire des deux atomes d'Az. Reste à déterminer à quel Az le CH_3I se trouve rattaché dans chacun des deux monoiodométhylates isomériques. Adoptant la form. de Pinner, les auteurs assignent à ces deux comp. les constitut.



La déterminat. de celle de ces form. qui convient à l'iodométhylate obtenu directement et à son isomère paraissait pouvoir se faire par l'oxydation des hydrat. corresp. Cette oxydation pouvait de plus servir à démontrer, dans la mol. de nicotine, ce groupement pyrrolidique soupçonné, mais non démontré par Pinner, Pictet et d'autres. La format. d'un ac. carbopyrrolidique, l'ac. hygrique de Liebermann, par ex., donnerait cette démonstration. L'oxydation, à froid, par KMnO_4 , de l'hydrate d'isométhylnicotonium n'a conduit les auteurs à aucun ac. Ils ont obtenu, au contraire, une base identique à la trigonelline, qui est une méthylbétaine de l'acide nicotique

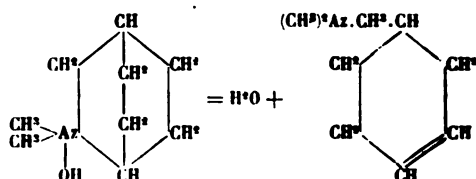


Ce dérivé montre que l'isomonoiodométhylate corresp. à la form. II. Il en



A. 1

Sur l'hydrotropidine ; R. WILLSTAETTER (*D. cl* p. 721 ; 12.4.97). — L'iodométhylate d'hydrotropidine forme en hydrate d'hydrotropidinéméthylammonium de AgOH. La sol. aq. de ce comp. distil. donne naissance à la base $C^9H^{17}Az$ non saturée. C'est une méthylhydrotropidine



La méthylhydrotropidine est une tétrahydrobenzylidine corresp., par son mode de form., à l' α -méthyltropidine mais tandis que celle-ci se transforme à l'ébul. en ur tropidine, la méthylhydrotropidine ne subit aucune altération on la chauffe pendant une heure à la même temp. Et chaud, vis-à-vis des ac. ou des alc. montre qu'elle correspond à l' α et non à la β -méthyltropidine ; celle-ci, en effet,

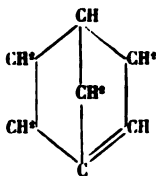
La méthylhydrotropidine se comb. avec CH_3I en donnant un iodure d'ammonium que AgOH transforme en hydrate de méthylhydrotropidinéméthylammonium. La sol. aq. de ce dernier donne par distil. $\text{Az}(\text{CH}_3)^3$ et un carbure C^7H^{10} :



Il se reproduit accessoir. de la méthylhydrotropidine et CH_3OH :

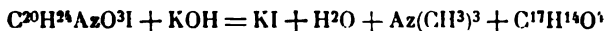


Le nouveau carbure C^7H^{10} contient 2H de plus que le tropilidène fourni par la tropidine et la tropine ; on peut l'appeler hydrotropilidène. Ce carbure, caract. par sa D. et son point d'ébul. élevés, ne contient pas de liaison acétylénique et doit à son mode de form. une constit. hexagon. C'est probablement un tétrahydrobenzène dans lequel deux C en para sont reliés par un groupement méthylénique :



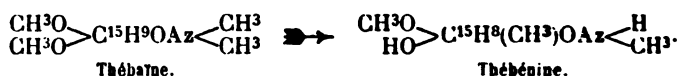
P. d'ébul. 118-119°, sous 715 mm. D = 0,892. Décolore instant. KMnO_4 ; fixe les halogènes et les hydracides. A. DESGREZ.

Sur la thébaine ; M. FREUND (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1357 ; 28.6.97). — L'auteur résume les recherches antérieures sur ce sujet. Pour tourner certaines difficultés déjà rencontrées par d'autres savants, il commence par l'étude de la thébénine. Si la formule $(\text{CH}_3\text{O})^2\text{C}^{15}\text{H}^9\text{OAz}(\text{CH}_3)^2$ assignée à la thébaine par Roser et Howard est juste, la thébénine sera $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{matrix} > \text{C}^{15}\text{H}^9\text{OAz} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$. Elle devra fixer CH_3I en donnant $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{O} \\ | \\ \text{HO} \end{matrix} > \text{C}^{15}\text{H}^9\text{OAz} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$. Au lieu de cette comb., il se forme le corps $\text{C}^{20}\text{H}^{21}\text{AzO}^3\text{I}$, contenant CH_3 de plus ; KOH le décompose :



- avec form. de triméthylamine et de thébénol. La thébénine fixe également $\text{C}^2\text{H}_5\text{I}$, mais la comb. formée se dédouble par KOH en donnant, non pas un homologue du thébénol et $\text{Az} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}^2\text{H}_5 \end{matrix}$, comme

on pourrait s'y attendre, mais du thébénol et $\text{Az} \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{CH}^3 \end{array}$. La thébénine se combinant encore avec $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzCS}$ est donc une base secondaire. Ce point démontré sert pour la thébaïne qui est, comme on sait, tertiaire. La différence entre les deux bases porte sur un CH^3 , le passage de l'une à l'autre se faisant en remplaçant par H un des deux CH^3 rattachés à O. En même temps, il devrait se faire une transposition analogue à la transformat. de la monométhylaniline en toluidine :



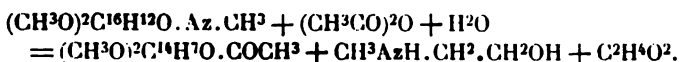
Cette hypothèse paraît peu acceptable, une semblable transformation ne s'effectuant qu'à t. élevée et sous pression, tandis que le passage de la thébaïne à la thébénine a lieu par ébull. avec HCl étendu. En reprenant le travail de Howard et Roser qui avaient trouvé que la thébaïne, après fixation de CH^3I , se dédouble en donnant $(\text{CH}^3)^3\text{Az}$, l'auteur montre que ce dédoublement donne, en réalité, de la tétraméthyléthylènediamine $(\text{CH}^3)^3\text{Az} \cdot \text{C}^3\text{H}^4 \cdot \text{Az} \cdot \text{CH}^3$, ce qui prouve que dans la thébaïne, comme dans la morphine et la codéine, il n'y a qu'un CH^3 relié à Az et que la form. de la première de ces bases, établissant bien une parenté entre elles trois, devient $(\text{CH}^3\text{O})^2\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{OAz} \cdot \text{CH}^3$. — Quant au passage de la thébaïne, base tertiaire, à la thébénine, base secondaire, on doit admettre qu'il se fait par fixation et séparation consécutive de H^2O , de façons différentes :



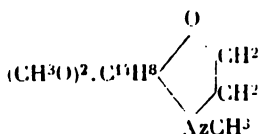
L'auteur donne ensuite la form. du thébénol $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{O} \\ \text{HO} \end{array} > \text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}$. Le groupement phénol. dans cette mol., se trouve démontré par l'action de $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{CO} \\ \text{CH}^3\text{CO} \end{array} > \text{O}$ qui donne un dérivé acétylé. Très stable vis-à-vis des alcalis, le thébénol ne perd qu'un CH^3 sous leur influence. Par distillation sur la poudre de Zn, il donne un carbure, le pyrène, F. 140°.

Contrairement aux indications de Beckett et Wright, la thébaïne se dédouble par $\begin{array}{c} \text{CH}^3\text{CO} \\ \text{CH}^3\text{CO} \end{array} > ()$ en donnant un corps $\text{C}^{18}\text{H}^{16}\text{O}^4$, F. 122°, conservant les deux CH^3O de l'alcaloïde et contenant un group.

acétyl. Sa form. sera $(\text{CH}^3\text{O})^2\text{C}^{14}\text{H}^{10}.\text{COCH}^3$. Ce sera l'acétyl-thébaol, corresp. au thébaol $(\text{CH}^3\text{O})^2\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{OH}$. La solut. acétique d'où on sépare ce corps contient de la méthyloxéthylamine $\text{CH}^3.\text{AzH}.\text{CH}^2.\text{CH}^2\text{OH}$. La décomposition de la thébaïne se fait donc de la façon suivante :



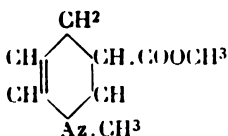
L'iodométhylate de la base se décompose de même. Ce dédoublement est analogue à celui de la morphine et de la codéine qui fait de ces bases des dérivées d'un dioxyphénanthrène tétrahydro-géné. La thébaïne doit donc avoir une constitution analogue et le thébaol être un phénanthrène trisubstitué. L'auteur établit ce point. — La form. de la thébaïne devient



form. qui s'appuie sur celle établie par Knorr pour la morphine et fait dériver la thébaïne d'un dihydrophénanthrène $\text{C}^{14}\text{H}^{12}$. L'auteur discute et établit la constitution qui explique le mieux les dédoublements indiqués.

A. DESGREZ.

Sur l'iodométhylate d'arécoline; R. WILLSTAETTER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 729; 12.4.97). — L'arécoline, alcaloïde de la noix d'arec, qui, d'après les recherches de Jahn, possède la constitution d'un éther méthylique de l'acide Az-méthyltétrahydronicotianique :

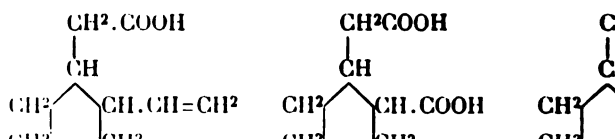


se comb. énergiq. avec CH^3I , en donnant un comp. cristal., fondant à 173-174°. Il se comporte comme l'iodométhylate de l'éther de l'ac. Az-méthylpipécolique : stable à chaud, en sol. aq. vis-à-vis de CO^2 et des alc., ne perd $\text{AzH}(\text{CH}^3)^2$ que par fus. avec KOH. L'iodométhylate de dihydroarécoline offre la même stabilité. Il en résulte que les iodométhylates des éthers de l'acide Az-méthyltétrahydronicotianique ne présentent pas les différences existant entre les dérivés de l'anhydro et de l'hydroecgonidine.

A. DESGREZ.

pulv. La cuskhygrine paraît ainsi être une base tertiaire n'a pas donné à l'auteur d'hydrate analogue. A. D

Sur les acides léponique et hexahydrocinchon
W. KOENIGS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1326). — L'ac. $C^{17}H^{11}AzO^4$, se forme par oxydation de la cinchonine. même temps de l'ac. cinchoninique $C^{19}H^6Az.CO_2H$, d'ac. léponique $C^{19}H^{15}AzO^2$ et de l'ac. cincholéponique $C^{18}H^{13}AzC$ derniers comp. se forment ainsi que l'ac. léponique et la deuxième moitié de la moléc. de la cinchonine, c'est-à-dire le groupe d'atomes qui, avec le résidu quinoléique C^9H^6 attaché à la première moitié. La constitution de cette partie de la moléc. dépend donc de l'étude de sa formation. Le méroquinène que l'auteur a obtenu par la réduction de la cinchène et qui, par suite, ne pouvait contenir d'acide cinchoninique a été également oxydé par lui et transformé en ac. formique et cincholéponique. Skraup a transformé le méroquinène en ac. léponique, par oxydation ménagée. Il en résulte une série graduée des phases d'oxydation de la deuxième cinchonine :



moins certaine. Ce dern. ac. se transformant en ac. léponique par KMnO_4 à froid, il est probable que le $\text{CH}_3\text{CO}^2\text{H}$ est en position γ , autrement, il se formerait un ac. tricarboxylé. L'existence d'un reste pyridique dans la 2^e moitié de la mol. des alcal. des quinquinas repose sur la format. de γ -méthyl- β -éthylpyridine, par l'action de HgCl_2 dissous dans HCl , sur le méroquinène et sur la transform. de l'ac. cincholéponique en méthylpyridine par SO_4H_2 conc., à 260-270°. Les quantités de bases formées sont très faibles et font penser à l'auteur qu'elles sont des preuves insuffisantes. Il essaie d'en donner une nouvelle en montrant que l'ac. léponique doit être, d'après les form. données plus haut, un ac. hexahydrocinchoméronique.

Pour comparer les deux ac., l'auteur prép. ce dernier en réduisant l'éther monoéthyl. de l'ac. cinchoméronique par Na et $\text{C}^2\text{H}_5\text{OH}$ bouillant. L'ac. obtenu n'a pu être transf. en ac. léponique par KOH et H_2O . Il diffère de cet ac. par son point de fusion. L'auteur a pensé alors que l'ac. léponique est la forme la moins stable de l'ac. hexahydrocinchoméronique. Il a réussi, en effet, en le chauffant avec KOH et un peu de H_2O , à transform. le premier ac. dans le second. L'ac. léponique a été préparé par oxydation de la cinchonine, F. 240°. Il donne une nitrosamine, F. 167-168°. Son produit de transform. a été identifié avec l'ac. hexahydrocinchoméronique par le point de fusion, la solubilité et la forme crist. des chlorhydrates. Cette transform. établit l'existence d'un reste pipéridique dans l'acide léponique. On pourrait l'admettre également pour l'ac. cincholéponique, le méroquinène et la 2^e moitié de la mol. des alcal. des quinquinas, si l'oxydation de l'ac. cincholéponique donnait de l'ac. léponique sans migration. Les résultats positifs publiés par Skraup sont insuffisants, la quantité d'ac. léponique obtenue étant trop minime.

A. DESGREZ.

Sur quelques dérivés du méroquinène et de l'acide cincholéponique ; W. KOENIGS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1332 ; 14.6.97). — L'ac. cincholéponique droit se transforme en un isomère gauche lorsqu'on le chauffe pendant 5 à 6 heures avec 8 p. de KOH et 1 p. 1/2 de H_2O . Ce dérivé fond à 246° en se décomp., son chlorhydrate à 197°, la nitrosamine à 173-175°.

L'ac. Az-éthylcincholéponique $\text{C}^6\text{H}^{10} \begin{smallmatrix} \diagup (\text{COOH})_2 \\ \diagdown \text{Az}-\text{C}^2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ fond à 214-215°. Tandis que l'acide cincholéponique, chauffé avec l'anhyd. acét. donne un anhyd. acétylé à l'Az, son dérivé Az-éthylé donne deux isomères possédant la comp. de l'anhyd. mais se comportant au-

méroquinène.

C^3H^5I , réagissant sur l'éther éthylique du méroquir
l'éther Az-éthylé dont le chlorhydrate $C^{11}H^{12}AzO^2.H$
et le bromhydrate à 215°. A. D

Détermination de la constitution de la tropanine granatanine par voie cryoscopique; Felice GARELLI (*ital.*, t. 27, I, p. 384 ; 30.4.97). — La tropanine et la granatanine ont donné des résultats anormaux en sol. dans le naphtalène. Par contre, en sol. dans le biphényle, la tropanine et la granatanine ont des chiffres normaux; il en est de même pour la granatanine dans C^6H^6 . — L'auteur part du principe de la théorie de C. Silber sur la constitution de la granatanine et de la tropanine.

G. F. J

Inversion optique du camphre; F. S. KIPPING et J. H. KIPPING (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 956-962; 1.8.97). — Le camphre chlorosulfoné préparé en partant des produits de l'acide chlorosulfurique sur le camphre droit ordinaire est droit et en partie gauche. Pour expliquer la formation d'isomères gauche en partant d'un corps droit, l'auteur discute les hypothèses que l'on peut faire sur la constitution du camphre, le nombre de ses carbones asymétriques et les rotations des chaînes de carbone les unes autour des autres. LE CH.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur divers appareils gazométriques ; O. BLEIER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 697 ; 12.4.97). — L'auteur décrit : 1° un appareil pour analyses industrielles dans le genre de celui d'Orsat ; 2° des tubes capillaires où l'on peut produire au moyen de spirales de Pd ou Pt la combinaison de mélanges détonants ; 3° un dispositif pour combiner O + Az.

GUNTZ.

Sur une nouvelle turbine de laboratoire ; H. TRYLLER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1729 ; 26.7.97). — Cette turbine, semblable à celle de Raabe, en diffère cependant en ce que la roue à aubes intérieure est remplacée par un tamis métallique sur lequel le jet d'eau arrive tangentiellement.

Elle présente l'avantage d'un meilleur rendement pour de petites vitesses.

GUNTZ.

Nouvel appareil à extractions ; Emile DIEPOLDER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1794 ; 26.7.97). — C'est un perfectionnement de l'appareil de Schwartz, il permet d'extraire de l'eau, avec une quantité limitée d'éther ou d'un autre solvant, les substances dissoutes.

GUNTZ.

Appareil simple pour la détermination des points d'ébullition ; H. C. JONES (*Am. Chem. Journ.*, t. 19, p. 581-597 ; 1.7.97). — Les deux particularités de cet appareil consistent en une enveloppe d'amiante qui entoure extérieurement le tube de verre où se fait l'ébullition, et en un cylindre en platine mince, ouvert aux deux extrémités, qui entoure le réservoir du thermomètre. Le liquide provenant de la condensation de la vapeur retombe à l'extérieur de cette enveloppe de platine. On évite ainsi les deux causes d'erreur résultant du rayonnement extérieur et du retour sur le thermomètre du liquide froid provenant de la condensation. LE CHATELIER.

Quatrième rapport du comité des poids atomiques ; F. W. CLARKE (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 359-369 ; 1.5.97). — Ce quatrième rapport donne le détail des déterminations faites dans le courant de l'année 1896. Elles ont porté sur les corps O, Ag, Az, As, Mg, Cd, Hg, Ta, W.

Un tableau récapitulatif donne les résultats définitifs admis pour l'ensemble des corps simples en partant soit de $H=1$, soit de $O=16$. Les poids atomiques calculés sur la seconde de ces bases sont reproduits dans le tableau ci-dessous :

Al, 27.11;	Sb, 120.43;	Ag, 107.92;	As, 75.01;	Az, 14.04;
Ba, 137.43;	Bi, 208.11;	Bo, 10.95;	Br, 79.95;	Cd, 111.95;
Ca, 40.07;	C, 12.01;	Ce, 140.20;	Cœs, 132.89;	Cl, 35.45;
Cr, 52.14;	Co, 58.93;	Col, 93.73;	Cu, 63.60;	Sn, 119.06;
Erb, 166.32;	Fe, 56.02;	Fl, 19.06;	Gad, 156.76;	Gal, 69.91;
Ger, 72.48;	Gl, 9.08;	H, 1.008;	In, 113.85;	I, 126.85;
Ir, 193.12;	Lan, 138.64;	Li, 7.03;	Mg, 24.28;	Mn, 54.99;
Hg, 200.00;	Mol, 95.99;	Neod, 140.80;	Ni, 58.69;	Au, 197.23;
Os, 190.99;	O, 16;	Pd, 106.36;	Ph, 31.02;	Pt, 194.89;
Ph, 206.92;	K, 39.11;	Pras, 143.60	Rh, 103.01;	Rub, 85.43;
Rut, 101.68;	Sam, 150.26;	Sca, 44.12;	Sc, 79.02;	Si, 28.40;
Na, 23.05;	Sr, 87.61;	S, 32.07;	Tant, 182.84;	Tel, 127.49;
Ter, 160;	Thal, 204.15;	Thor, 232.63;	Thul, 170.70;	Ti, 48.15;
W, 184.83;	Ur, 239.59;	Va, 51.38;	Ytter, 173.19;	Yttr, 89.02;
Zn, 65.41;	Zr, 90.40;			

Abaissement maximum du point de congélation de divers mélanges ; E. PATERNO et G. AMPOLA (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 481 ; 12.7.97). — Les mélanges sur lesquels les auteurs ont expérimenté ont été faits en prenant deux des substances suivantes et en faisant varier leur teneur respective entre 0 et 100 0 0 :

1° *Benzène* mélangé à : p.-xylène, phénol, thymol, paraldéhyde et bromotoluène ;

2° *Bromotoluène* mélangé à : benzène, p.-xylène, phénol, thymol, bromure d'éthylène, triméthylcarbinol, vétratol et éthylsuccinimine ;

3° *Paraxylène* mélangé à : benzène, bromotoluène, bromure d'éthylène, paraldéhyde, phénol, vétratol, ac. acétique, éthylsuccinimine ;

4° *Phénol* mélangé à : benzène, bromotoluène, p.-xylène, bromure d'éthylène, diphenylméthane, thymol, triméthylcarbinol et H^2O ;

5° *Bromure d'éthylène* mélangé à : p.-xylène, bromotoluène, phénol et paraldéhyde ;

6° *Paraldéhyde* mélangé à : benzène, p.-xylène et bromure d'éthylène ;

7° *Vétratol* mélangé à : p.-xylène et bromotoluène ;

8° *Ac. acétique* mélangé à : p.-xylène et thymol ;

9° *Ethylsuccinimine* mélangée à : p.-xylène et bromotoluène ;

- 10° *Diphénylméthane* mélangé au phénol ;
 11° *Thymol* mélangé à : bromotoluène, phénol, triméthylcarbinol et ac. acétique ;
 12° *Triméthylcarbinol* mélangé à : bromotoluène, phénol et thymol.

Les auteurs ont observé que, dans tous ces cas, le point de congélation des mélanges est plus bas que celui des composants. — Le mélange de phénol et de triméthylcarbinol présente une courbe avec des anomalies toutes particulières : on observe cinq minima correspondant à des mélanges contenant : 82,90, 69,87, 37,88, 40,55 et 20,86 0/0 de triméthylcarbinol. Tous les autres mélanges ne montrent qu'un seul minimum. — La constitution des mélanges possédant un point de congélation minimum n'a jamais correspondu à une formule simple de constitution. — Plusieurs des mélanges observés présentent un second point de congélation différent de celui du mélange eutectique. — La formule d'Ostwald pour les mélanges binaires s'est trouvée constamment en désaccord avec les faits observés par les auteurs.

G. F. JAUBERT.

Dépression moléculaire d'un mélange de deux corps non électrolytes dissous dans l'eau (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 743-746 ; 1.7.97). — L'auteur s'est proposé de vérifier expérimentalement l'hypothèse implicitement admise par Van t'Hoff que l'abaissement du point de congélation par la dissolution simultanée de plusieurs corps est la somme des abaisséments individuels de chacun d'eux. Il a reconnu que cette loi est rigoureusement exacte pour les solutions diluées des corps non électrolytes tels que l'urée, l'alcool, la résorcine, le sucre de canne. LE CHATELIER.

Vérification expérimentale de la constante de Van t'Hoff dans le cas des solutions très diluées ; M. WILDERMAN (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 796-804 ; 1.7.97). — La constante de Van t'Hoff ou rapport de l'abaissement du point de congélation de la glace au nombre de molécules dissoutes dans un litre d'eau, a pour valeur normale 1,87 quand on la calcule par la formule théorique $0,02T^2/W$ en prenant pour la chaleur latente de fusion de la glace W la valeur de 80 cal.

Les expériences ont porté sur des solutions d'acétone, aniline, phénol, urée, dextrose, saccharose, maltose, lactose à des concentrations comprises entre 0,01 et 0,1 molécules par litre.

Les valeurs trouvées pour la constante ont irrégulièrement varié

de 1,82 à 1,90, c'est-à-dire n'ont différé de la valeur théorique 1,87 que des quantités compatibles avec les erreurs d'expériences.

LE CHATELIER.

Réfraction moléculaire des sels et des acides ; J. H. GLADSTONE et Ed. HEBBERT (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 822-833; 1.7.97). — Les réfractions moléculaires moyennes d'un sel cristallisé et du même sel dissous ne diffèrent généralement entre elles que de quantités inférieures à 1 0/0 de leur valeur, c'est-à-dire peu supérieures aux erreurs d'expériences. Les écarts les plus considérables ont été de 4 0/0 pour le nitre, 3,2 0/0 pour le sulfate de nickel, 2,7 0/0 pour le phosphate acide de soude.

Il en résulte que l'eau de cristallisation des hydrates a la même réfraction moléculaire que l'eau liquide, soit 6 pour la raie D.

En général, la réfraction moléculaire est indépendante de la nature du dissolvant. Quelques sels et acides font néanmoins exception à cette loi ; ce sont les composés HCl , LiCl , FeCl_2 , CuCl_2 , AzH_4I qui avaient déjà dans le cas des solutions aqueuses présenté une réfraction variable avec la concentration.

Pour HCl , la réfraction moléculaire $(n-1)V$, (n étant l'indice et V le volume moléculaire) a varié depuis 13,5 en solution dans l'eau jusqu'à 10,35 dans l'alcool amylique, soit un changement de 26,7 0/0. Pour les autres corps, les changements observés n'ont pas dépassé 7 0/0.

LE CHATELIER.

Les cryohydrates ; Giuseppe BRUNI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 567 ; 12.7.97). — Dans le présent travail, l'auteur a déterminé la température cryohydratique d'un certain nombre de sels. — La méthode employée a été simplement la détermination du point de fusion des cryohydrates solides.

Voici les F. observés :

ZnSO_4 ; K_2SO_4 + $6\text{H}_2\text{O}$ + excès de ZnSO_4	6,60
ZnSO_4 ; K_2SO_4 + $6\text{H}_2\text{O}$ + excès de K_2SO_4	1,70
ZnSO_4 ; K_2SO_4 + $6\text{H}_2\text{O}$ pur	1,00
K_2SO_4 pur	1,55
ZnSO_4 pur	6,40

La solution cryohydratique du sel double pur contient 9,8 0/0 de sel double pour 100 d'eau. — Celle de ZnSO_4 , 43,5 0/0 ; celle de K_2SO_4 , 7,4 0/0. — L'auteur a étudié, en outre, la courbe cryohydratique de sels isomorphes comme MgSO_4 et ZnSO_4 .

Voici les températures cryohydratiques de mélanges contenant respectivement en 0/0 :

K_2SO_4 0/0	100	69.5	58.8	37.5	19.6	0.0
température	$-5^{\circ},2$	$-5^{\circ},5$	$-5^{\circ},5$	$-6^{\circ},0$	$-6^{\circ},2$	$-6^{\circ},4$

On voit donc que, même les sels étant isomorphes, la temp. cryohydratique varie d'une façon continue. — L'auteur a étendu ces recherches à des mélanges de trois sels non isomorphes : KCl , K_2SO_4 , K_2AzO_3 :

SELS			TEMPÉRATURE CRYOHYDRATIQUE.	CONCENTRATION cryohydratique en %.		
A.	B.	C.		A.	B.	C.
KCl	"	"	$-10^{\circ},8$	24.9	"	"
"	K_2AzO_3	"	$-2^{\circ},85$	"	12.6	"
"	"	K_2SO_4	$-1^{\circ},55$	"	"	7.4
KCl	K_2AzO_3	"	$-11^{\circ},5$	24.5	4.5	"
KCl	"	K_2SO_4	$-10^{\circ},9$	24.2	"	1.4
"	K_2AzO_3	K_2SO_4	$-3^{\circ},3$	"	9.1	5.2
KCl	K_2AzO_3	K_2SO_4	$-11^{\circ},35$	24.5	4.5	1.3

Il ressort de ces expériences que la temp. cryohydratique d'une sol. de 3 sels non isomorphes est plus basse que celle d'une sol. comp. de 2 sels isomorphes.

G. F. JAUBERT.

Systèmes osmotiques ; J. E. TREVOR (*Phys. Chem.*, t. 1, p. 37-542 ; 6.97). — Application de la loi des phases de W. Gibbs à des systèmes complexes formés par deux dissolutions renfermant les mêmes éléments en proportions différentes et séparées par une paroi perméable au dissolvant.

LE CHATELIER.

Etude sur la loi des masses ; S. F. TAYLOR (*Phys. Chem.*, t. 1, p. 542-547 ; 6.97). — Représentation au moyen du diagramme triangulaire de Stokes des expériences précédentes de l'auteur sur le système ternaire : Eau-Alcool-Benzène.

LE CHATELIER.

Solubilité des solides dans les vapeurs ; J. M. TALMADGE (*Phys. Chim.*, t. 1, p. 547-555 ; 6.97). — Les tensions de vapeur du naphthalène et du camphre en présence d'autres vapeurs ont été mesurées par la méthode de distillation. Les accroissements de tensions de vapeur observés ont été beaucoup moindres que ceux signalés précédemment par Benedikt (*Phys. Chem.*, t. 1 p. 397)., ils ont même été négatifs pour le camphre dans la vapeur d'alcool

éthylque. L'auteur fait remarquer avec raison qu'il faut se méfier dans ces expériences des phénomènes d'entraînement mécanique qui peuvent accompagner l'ébullition.

LE CHATELIER.

Conductibilité thermique des vapeurs d'acide hypoazotique; G. MAGNANINI et MALAGNINI (*Rendiconti dei Lincei*, 1897, t. 2, p. 22; 4.7.97). — Les auteurs ont étudié dans un appareil spécial (voir mémoire original) la conductibilité thermique du bioxyde d'azote et comparé cette conductibilité à celle de l'air, de CO_2 , de O, de H. — Les résultats expérimentaux concordent avec la formule

$$2\text{AzO}^2 = \text{Az}^2\text{O}^4 + 129\text{K}.$$

La valeur de K a été établie en se basant sur les travaux de Winkelmann pour l'H et l'air. — Les expériences ont été faites à 150° , temp à laquelle Az^2O^4 est complètement dissocié, et la conductibilité absolue a été calculée en milligrammes, millimètres, secondes et degrés centésimaux dans ce cas :

$$\text{K}_{150} = 0,0033.$$

G. F. JAUBERT.

Phénomènes thermiques accompagnant les variations du pouvoir rotatoire des solutions fraîchement préparées de certains hydrates de carbone; H. T. BROWN et S. U. PICKERING (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 756-783; 4.7.97). — Les dissolutions fraîchement préparées de certains sucres se modifient progressivement avec le temps pour arriver finalement à un état indéfiniment stable. Ces modifications, caractérisées surtout par des changements parfois considérables du pouvoir rotatoire, peuvent encore être mises en évidence par les mesures calorimétriques.

Le tableau ci-dessous donne le rapprochement des changements correspondants du pouvoir rotatoire et de l'état thermique pour quelques sucres :

SUCRE ANHYDRE.	POUVOIR ROTATOIRE.		CHANGEMENT THERMIQUE	
	Instable.	Stable.	pour 1 gr.	pour 1 mol.
			cal	cal
Dextrose	107,0	52,5	0,588	596
Maltose	117,5	138,0	0,000	0
Lévulose	?	-92,0	-4,64	-831
Sucre de lait	88,9	53,2	0,49	24

LE CHATELIER.

Thermochimie de la saponification des hydrates de carbone; H. T. BROWN et S. U. PICKERING (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 783-795; 1.8.97). — La transformation de l'amidon en maltose sous l'action de l'extrait de Malt a été trouvée de $2^{\text{cal}},60$ par gramme; la même réaction, sous l'action de la pancréatine, n'a donné que $1^{\text{cal}},79$. La raison de ce désaccord n'a pu être trouvée.

Le sucre de canne interverti par l'eau de levure a dégagé $11^{\text{cal}},21$ pour arriver à la forme stable de la dextrose et de la lévulose. La réaction arrêtée à la forme instable de ces deux corps c'est-à-dire à celle qui se produit tout d'abord, aurait dégagé $13^{\text{cal}},34$.

LE CHATELIER.

Travaux préliminaires à des recherches sur les densités de vapeur aux températures les plus élevées; Victor MEYER et Max V. RECKLINGHAUSEN (*D. ch. G.*, 30, p. 1926; 27.9.97). — Après de nombreux essais faits pour fabriquer des vases résistant aux très hautes températures et suffisamment étanches, les auteurs ont trouvé que la magnésie impure de Weitsch convenait à peu près, mais ils n'ont pu réussir à vernir la surface. GUNTZ.

Sur l'oxydation des gaz par des liquides en fonctions du temps; Victor MEYER et Ernst SAAM (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1935; 27.9.97). — L'étude des réactions des gaz est en général très difficile à faire en fonctions du temps, cependant la vitesse d'oxydation de H, CO, CH_4 , C_2H_4 , par des solutions de KMnO_4 a pu être déterminée dans l'obscurité. Avec une solution de KMnO_4 (5 0/0 à 25°), il y a dans les conditions de l'expérience une absorption régulière de 1^{cc} d'H par 5 minutes et l'absorption est d'autant moins rapide que KMnO_4 est plus dilué; avec CO et KMnO_4 à 5 0/0 à 17° il y a $2^{\text{cc}},5$ d'absorbé en 5 m.; avec CH_4 il y a dans le même temps une absorption de $0^{\text{cc}},3$. H réduit également les solutions de AgAzO_3 .

GUNTZ.

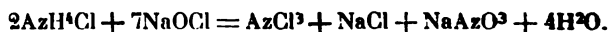
Sur la combustion de l'azote (II); O. BLEIER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1269; 14.6.97). — On fait détonner dans un autoclave émaillé du mélange tonnant d' $\text{H} \vdash \text{O}$ comprimé et mélangé d' $\text{Az} \vdash \text{O}$; AzO^3H formé se dissout dans la solution alcaline placée dans l'autoclave.

GUNTZ.

Sur l'absence de l'argon dans les matières colorantes du sang; J. ZALESKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 965; 10.5.97). — Lorsqu'on décompose par la chaux sodée de l'hémine ou de l'hématine

on obtient de l'azote qui ne renferme pas trace d'argon, ce qui semble prouver l'absence d'argon dans ces substances. GUNTZ.

Sur la composition du chlorure d'azote; W. HENTSCHELL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1792; 26.7.97). — L'auteur n'a pu obtenir AzCl^3 comme il l'espérait; on obtient AzCl^3 et les produits à plus grande teneur en Cl ne sont que des dissolutions de Cl dans AzCl^3 . La réaction donnant AzCl^3 serait



GUNTZ.

Sur la manière dont l'oxygène est rendu actif; W. P. JORISSEN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1951; 27.9.97). — Article de polémique dans lequel on admet que O est rendu actif par le mode suivant $\text{O}^2 = \overset{+}{\text{O}} + \bar{\text{O}}$ et si A et B sont les deux substances mélangées, le mécanisme de l'oxydation a lieu suivant le schéma



Occlusion de l'oxygène et de l'hydrogène par le noir de platine; L. MOND, W. RAMSAY et S. SHIELDS (*Proc. Royal. Soc.*, t. 62, p. 50; 10.9.97). — La chaleur d'occlusion de l'hydrogène par le noir de platine fut trouvée de 6,88 calories pour $\text{H} = 1$ gramme. La chaleur d'occlusion de l'oxygène par le noir de platine est restée plus incertaine; la moyenne des déterminations a été de 17,6 calories pour $\text{O} = 16$ grammes. On peut remarquer que ce nombre ne diffère pas de la chaleur de formation de l'hydrate platineux.

LE CHATELIER.

Sur les fluoxyiodates; R. F. WEINLAND et O. LAUENSTEIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 866; 26.4.97). — En traitant les iodates alcal. par HFl à 40 0/0 le fluor déplace partiellement l'oxygène; par évaporation on obtient $\text{IO}^2\text{Fl}^2\text{K}$ en gros cristaux transparents, peu solubles dans l'eau froide, solubles avec décomposition dans l'eau chaude. On obtient de la même manière $\text{IO}^2\text{Fl}^2\text{AzH}^4$ et $\text{IO}^2\text{Fl}^2\text{Na}$. Les iodates des autres métaux n'ont pas donné jusqu'ici de produits de substitution. IO^3H est sans action sur les solutions de HFl.

GUNTZ.

Action de l'iode sur les solutions de chlorure stanneux ; S. N. YOUNG et M. ADAMS (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 515-525 ; 27.9.97). — Le composé SnI_2 , décrit par Henry (*Phil. trans.*, 1843, p. 363), n'existerait pas en tant que combinaison définie ; les cristaux jaunes obtenus dans l'action de I sur une sol. saturée de SnCl_2 sont constitués par un mélange isomorphe de SnI_2 et SnCl_2 dans les proportions essentiellement variables. LE CHATELIER.

Sur la grandeur moléculaire des composés simples de l'arsenic ; E. SZARVASY et C. MESSINGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1343 ; 14.6.97). — As_2O_3 se décompose déjà au rouge faible en $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$, l'acide arsenieux à 1560° a des molécules correspondant à As_4O_6 . As_2S_3 se décompose presque complètement à 500° en $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$. As_2S_3 distille sans décomposition vers 700° et est dissocié à 1800° . As_2S_3 correspond à 550° à la molécule As_4S_4 , à 700° à As_2S_2 ; il est dissocié au-dessus de 1100° . As_4S_3 se dissocie en dessous de 800° , vers 1000° sa densité correspond à $2\text{As}_2\text{S}_2\text{As}_4\text{S}_2$. As_2Se_5 à 800° se décompose en $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Se}_2$, vers 900° en $2\text{As}_2\text{Se}_2 + 3\text{Se}_2$, entre 1050 et 1100° en $\text{As}_2\text{Se} + 2\text{Se}_2$. As_2Se_2 a une densité normale à 900° . As_2Se a une densité normale à 950 et 1050° , au-dessus de 1159° As_2Se se dissocie. GUNTZ.

Sur l'action de l'acide arsénieux sur certains oxydes, oxychlorures et amidochlorures métalliques ; C. REICHARD (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1913 ; 27.9.97). — C'est un tableau résumant l'action de As_2O_3 dissous dans NaOH , AzH_3 et H_2O , sur $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ZnO , HgO , Hg_2OH , Ag_2O , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}_2(\text{OH})_6$, $\text{In}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, CrO_3 , MnO_2 , PbO_2 , PbO , Bi_2O_3 , Bi_2O_5 , Bi_2O_3 , $\text{In}_2\text{Cl}_2\text{O}$, BiOCl , HgClAzH_3 , $\text{Hg}_2\text{AzH}_3\text{Cl}$. GUNTZ.

Considérations sur la préparation électrolytique de $\text{S}_2\text{O}^6\text{H}_2$; Franz RICHARZ (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1826 ; 27.9.97). — L'auteur appelle qu'il a déjà indiqué en 1884 les conditions de préparation de $\text{S}_2\text{O}^6\text{H}_2$, densité de courant, etc., et qu'il a le premier émis l'hypothèse que cet acide provenait de la condensation de 2 ions SO_4H . GUNTZ.

Étude préliminaire de la thermochimie du fer et de l'acier ; I. D. CAMPBELL et E. T. THOMPSON (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 754-766 ; 1.9.97). — Ces expériences ont été poursuivies par

la méthode employée précédemment par M. Osmond, qui consiste à attaquer le métal dans le calorimètre par une dissolution de chlorure cuivrique. La dissolution employée présentait la composition :

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 368.24 — KC , 325.80 — HCl (41 0/0 de HCl), 255.01 — H_2O , 1995.26.

La chaleur spécifique de cette dissolution était 0,748.

Voici quelques-uns des résultats obtenus.

COMPOSITION DU MÉTAL		TEMPÉRATURE de trempe.	CALORIES pour 1 gramme de $\text{Fe} + \text{Ma}$.
C.	Ma.		
0.02	0.00	15°	cal 639.6
0.09	0.32	15	639.1
"	"	714	637
"	"	925	684
"	"	1025	710
1.32	0.78	15	635
"	"	719	641.9
"	"	925	717
"	"	1025	735
1.28	0.33	15	628.9
"	"	1025	693
3.65	(fonte blanche)		630
6.64	(carbure normal)		647

LE CHATELIER.

Sur les sulfate et chlorure de cuivre et d'ammonium; L. SABBATANI (*Annali Chim. Farm.*, t. 26, p. 337; août 1897). — L'auteur étudie tout d'abord la valeur thérapeutique et la toxicité des sels de Cu. Il a préparé et analysé différents sels de Cu soigneusement desséchés, soit sur H_2SO_4 , soit sur $\text{CaO} - \text{AzH}_3$, et arrive aux conclusions suivantes : 1° le sulfate cuproammoniacal répond à la formule $\text{CuSO}_4 + 4\text{AzH}_3 + \text{H}_2\text{O}$; 2° le chlorure cuproammoniacal cristallise avec $2\text{H}_2\text{O}$, soit $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{AzH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$; 3° en chauffant ces sels, ils perdent leur eau de crist. et 2AzH_3 , déjà à 100° (et non à 150°); 4° le chlorure est beaucoup moins stable que le sulfate.

G. F. JAUBERT.

Sur la décomposition des sels d'argent par la pression; J. MYERS et F. BRAUN (*Phil. Mag.*, t. 44, p. 172-173; 1.8.97). — La décomposition par la pression des sels haloïdes d'argent décom-

verte il y a quelques années par Carey-Lea, peut être mise en évidence par les moyens suivants :

1° Emploi des révélateurs photographiques qui isolent de l'argent métallique du bromure préparé et comprimé dans l'obscurité complète;

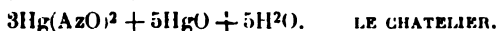
2° Développement d'une force électro-motrice par la compression dans le couple Ag-AgBr-Pt. Pour une pression de 5,000 kil. par cent. carré la F.E.M. s'est élevée après une heure de compression à 0,09 volts, soit le 1/10 de la F.E.M. du couple Ag-Br-Pt.

LE CHATELIER.

Action de l'hypoazotite de sodium sur les dissolutions des sels mercuriques ; P. C. RAY (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 1097-1105 ; 1.9.97). — L'hypoazotite mercurique peut être obtenu sous forme d'un léger précipité blanc gélatineux par l'addition d'hypoazotite de sodium à des solutions d'azotate ou de chlorure mercurique employées aussi peu acides et aussi concentrées que possible. Le composé répond à la formule : $\text{Hg}(\text{AzO})^2 + 3\text{HgO} + 5\text{H}^2\text{O}$. Au cours de ces recherches, l'auteur a reconnu l'existence de plusieurs variétés du sulfate jaune tribasique de mercure. Le précipité obtenu à froid renfermerait toujours une demi-mol. d' H^2O qu'il ne perd pas encore à 100 ; le sel anhydre ne s'obtient que par une ébullition prolongée.

LE CHATELIER.

Sur une nouvelle méthode de préparation de l'hypoazotite mercurique ; P. C. RAY (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72, p. 1105-1106 ; 1.9.97). — En ajoutant à une solution d'azotite mercurique exempte de sel mercurieux une solution concentrée de KCy on obtient la réaction : $\text{Hg}(\text{AzO})^2 + 2\text{KC}y = \text{Hg}(\text{AzO})^2 + 2\text{KC}y\text{O}$ qui donne naissance à un précipité correspondant à la formule :



LE CHATELIER.

Sur la vitesse de réduction de l'alun de fer par le sucre ; J. H. LONG (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 683-698 ; 1.9.97). — L'alun de fer, vers 70°, produit assez rapidement l'intervention du sucre de canne et l'oxyde en même temps avec production de sel ferreux. La marche de la réaction a été suivie au moyen de mesures au polarimètre et de déterminations de la conductibilité électrique.

LE CHATELIER.

Sur les ferricyanures de zinc et du manganèse; G. C. STONE et D. A. Van INGEN (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 542-549; 1.7.97).

— Les précipités de Zn et Mn par le ferricyanure présentent des compositions variables avec les conditions de la précipitation; leur utilisation pour les dosages volumétriques de Zn et Mn ne saurait donc être recommandée.

LE CHATELIER.

Sur les ferricyanures de zinc et du manganèse; E. H. MILLER et J. A. MATHEWS (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 547-558; 1.7.97).

— Les ferricyanures de Zn et Mn, précipités en présence d'un excès de sel métallique, ont bien la composition indiquée par M. Wyruboff, à l'eau d'hydratation près [*Ann. Chim. Phys.* (5), t. 8, p. 474-485]. En présence d'un excès de ferricyanure, ils renferment une proportion un peu moindre de métal.

LE CHATELIER.

Combinaison des hydrates métalliques avec l'iode, T. RETTIE (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 333-339; 1.4.97).

— En précipitant la magnésie par un léger excès de potasse en présence d'un grand excès d'iodure de potassium ioduré, on obtient un précipité foncé qui renferme de l'iode et de l'hydrate de magnésie, dans des proportions un peu variables mais voisines de poids égaux de I et Mg. Il ne semble pas y avoir là de combinaisons définies mais seulement un entraînement analogue à celui des laques. L'iode n'est que lentement et incomplètement enlevé par ses dissolvants employés à froid; il l'est rapidement et complètement à l'ébullition. Le zinc donne un précipité analogue mais beaucoup moins stable.

LE CHATELIER.

Sur la détermination du phosphore insoluble dans les minerais de fer; C. T. MINER et H. W. DUBOIS (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 614-620; 1.8.97). — En traitant par l'acide chlorhydrique de densité 1.10 certains produits ferrugineux: minerais, fontes et aciers, une partie du Ph reste insoluble avec SiO_2 . Pour le rendre attaquant, il n'est pas nécessaire, comme on le fait habituellement, de fondre la silice avec CO_3Na_2 , il suffit de calciner la silice et de la traiter à nouveau par HCl. Le composé, qui devient ainsi soluble par la calcination, semble être un phosphate d'alumine.

LE CHATELIER.

Méthode nouvelle et rapide de séparation qualitative des métaux précipitant par les sulfures alcalins; A. B. CUSHMAN (*Am. Chem. Journ.*, t. 19, p. 606-608; 1.7.97). — Cette méthode

n'est qu'une application des réactions connues de HCl , AzO^3H , KOH et Br sur les composés des métaux précipitant par les sulfures alcalins.

LE CHATELIER.

Dosage de la silice dans les laitiers des hauts-fourneaux, G. H. MEEKER (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 370-377; 1.5.97). — Pour déshydrater la silice et la rendre insoluble dans les acides, le meilleur procédé consisterait à la traiter par l'acide sulfurique concentré bouillant. Pour l'analyse des laitiers, le mode opératoire recommandé consiste à traiter 1 gr. finement broyé par 5^{cc} d' H^2O , puis 20^{cc} d' HCl concentré; aussitôt la dissolution effectuée et avant la prise en gelée, ajouter 80^{cc} d'un mélange à volumes égaux de SO^4H^2 et H^2O ; faire bouillir jusqu'à apparition des fumées blanches, puis reprendre par de l'eau acidulée avec HCl et filtrer.

LE CHATELIER.

Détermination du plomb dans les minerais de plomb; R. K. MEADE (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 374-376; 1.5.97). — Le plomb est dosé à l'état de sulfate après élimination de SiO^2 par HFl . Cela dispense de redissoudre, comme on le fait habituellement, le SO^4Pb par l'acétate d'ammonium.

LE CHATELIER.

Séparation de la silice et de l'acide tungstique; J. S. de BENNEVILLE (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 377-378; 1.5.97). — En raison de la solubilité de SiO^2 desséchée dans AzH^3 , il est préférable, pour la séparer de WO^3 , de le volatiliser par HFl en présence de quelques gouttes de SO^4H^2 .

LE CHATELIER.

Détermination électrolytique du cadmium; S. AVERY et B. DALES (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 379-382; 1.5.97). — Le cadmium, comme le zinc, se dose très facilement par électrolyse, en présence d'acide formique.

LE CHATELIER.

Notes sur le dosage du cyanogène par l'azotate d'argent en employant l'iodure de potassium et l'ammoniac comme indicateurs; W. J. SHARWOOD (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 400-434; 1.5.97). — Étude très détaillée sur le procédé de dosage des cyanures de M. Denigès, publié sous le titre: *Une nouvelle méthode cyanimétrique* [*Ann. Chim. Phys.* (7), t. 6, p. 381].

LE CHATELIER.

Modification au procédé de dosage du fer par le permanganate; H. P. CADY et A. P. RUEDIGER (*Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 575-581; 1.7.97). — Le dosage du fer par le permanganate peut

être fait en présence d'acide chlorhydrique à condition d'ajouter, au préalable, une quantité de sulfate mercurique au moins équivalente à celle de HCl, soit 4 gr. de ce sel pour 1 gr. de HCl.

La méthode proposée consiste à ajouter à la dissolution du sel ferrique un excès de sulfate mercurique, réduire à l'ébullition par le chlorure stanneux jusqu'à formation d'un précipité permanent de chlorure mercureux, puis étendre d'eau froide et titrer comme d'habitude au permanganate.

LE CHATELIER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Les dibromoéthylènes isomériques; Thomas GRAY (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 1023; 8.97). — L'auteur a étudié la constitution des dérivés dibromés de l'éthylène. Il montre que, dans l'action de l'éthylate de sodium sur le tribromoéthane, il ne se produit que du dibromoéthène dissymétrique $\text{CH}^2=\text{CBr}^2$. Au contraire, des deux

dérivés dibromés symétriques, le composé *trans* $\begin{array}{c} \text{H}-\text{CBr} \\ \parallel \\ \text{Br}-\text{CH} \end{array}$ s'obtient par les 3 méthodes suivantes :

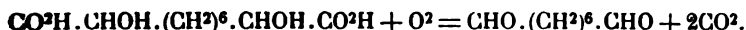
1° Union de Br avec l'acétylène; 2° union de HBr avec le bromo-acétylène; 3° réduction du tétrabromoéthène. Le comp. *cis* n'a pu être obtenu.

A. VALEUR.

Dissociation de l'alcool méthylique; G. CARRARA (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 422; 10.6.97). — L'auteur arrive aux résultats suivants : 1° l'alcool méthylique est dissocié dans ses ions; 2° cette dissociation est de même grandeur que pour l'eau, mais diminue par l'addition de corps non électrolytes, quoique, d'après les résultats observés jusqu'à ce jour, l'alcool méthylique semble être plus dissocié que l'eau; 3° l'eau en sol. dans l'alc. méthylique, même en sol. très étendue, est dissociée, et la concentration des ions est proportionnelle à la racine carrée de la concentration totale pour l'eau; 4° la grandeur de la dissociation pour l'eau en très petite quantité dans de l'alc. méthylique semble plus grande que pour de l'eau, dans H^2O .

G. F. JAUBERT.

Sur la dialdéhyde subérique (octane-dial-1.8) ; Adolf BAEYER *D. ch. G.*, t. 30, p. 1962 ; 27.9.97). — Cette dialdéhyde a été préparée en faisant passer un courant de vapeur surchauffée dans un mélange de dioxysébacate de baryum (1 mol.), de bioxyde de Pb 2,5 mol.) et de PO^4H^3 à 25 0/0 (1,5 mol.) :



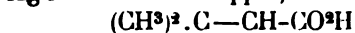
L'aldéhyde entraînée par la vapeur est ensuite extraite au moyen de l'éther. C'est un liquide incolore qui bout à 140-145° ($\text{H} = 30^{\text{mm}}$) et à 240° ($\text{H} = 760^{\text{mm}}$) et qui se polymérise spontanément. La sol. aq. de cette aldéhyde réduit fortement la liqueur de Fehling et KMnO^4 . L'oxime crist. en prismes f. à 155°, sol. dans l'alc. bouillant, peu sol. dans H^2O et l'alc. froid. La semicarbazone $\text{C}^6\text{H}^{14}(\text{Az}.\text{AzH}.\text{CO}.\text{AzH}^3)^2$ f. à 185° en se décomposant ; masse crist. peu sol. dans H^2O , l'alc. et l'éther. KMnO^4 transforme cette aldéhyde en ac. subérique. Les aldéhydes et les déshydratants la décomposent complètement.

P. FREUNDLER.

Sur la β -lactone de l'acide diméthylmalique dissymétrique ; Adolf BAEYER et Victor VILLIGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1954 ; 27.9.97). — L'ac. monobromodiméthylsuccinique



a été obtenu à peu près pur en chauffant au B.-M. un mélange d'ac. diméthylsuccinique (20 gr.), de tribromure de phosphore (29 gr.) et de brome (54 gr.), et en pptant le produit par H^2O . Crist. f. à 167°, sol. dans H^2O bouillante et C^6H^6 . — Ce composé, traité par AgOH fraîchement ppté, se transforme dans la lactone- β -diméthyl-



malique $\begin{array}{c} \text{CO} - \text{O} \\ | \quad | \end{array}$, qui crist. en grandes tables avec

1 H^2O et f. à 55°. La lactone anhydre f. à 47°. Elle est sol. dans H^2O et les dissolvants organiques, sauf C^6H^6 et la ligroïne. Sa sol. aq. précipite par les sels de Pb et d'Ag. Chauffée avec un alcali, elle se transforme en ac. diméthylmalique f. à 131° (Conrad, *D. ch. G.*, t. 30, p. 860). Ce dernier ne peut régénérer la lactone par aucun procédé. Le chlorure d'acétyle le transforme en ac. acétyl-diméthylmalique f. à 140°.

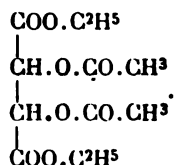
P. FREUNDLER.

Sur l'isomérisie cis et trans des lactones ; Adolf BAEYER et Victor VILLIGER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1958 ; 27.9.97). — Les 2 ac. α et β -oxycamphoroniques peuvent être considérés comme des lactones isomériques cis et trans. De même, l'ac. oxydiméthyltricar-

Ba et de Ca crist. en paillettes hexagonales. — L'ac. s'obtient en oxydant par CrO_3 l'ac. dioxyisocamphoroni en prismes f. à 212° , peu sol. dans H_2O . Le sel d'Ag et H_2O bouillante. L'ac. cis peut être partiellement transformé en l'isomère trans lorsqu'on le chauffe 15 h. à 150° . — L'inverse s'effectue également, bien que dans une moindre proportion.

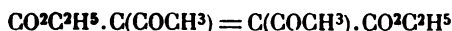
P. FRE

Cryoscopie des tartrates d'acétyle ; E. PATERNO NUELLI (*Rendiconti dei Lincei*, 1897, t. 4, p. 401 ; 20.6 auteurs ont essayé de déterminer par voie cryoscopique la valeur moléculaire de combinaisons du type

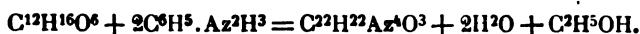


La combinaison active F. 67° et la racémique F. 50° , emploie comme solvant le dérivé dextrogyre et que l'essai sur la racémique, on obtient pour ce dernier une valeur moléculaire double. — Cette valeur n'a aucune importance, auteurs, car si l'on suppose que la combinaison racémique se scinde en solution, il arriverait qu'une partie de ce se retrouverait identique au solvant et s'ajouterait à ce dernier, que l'autre jouerait le rôle du corps dissous. — Les auteurs concluent que la dépression observée n'est égale qu'à 1.

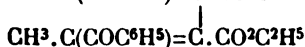
Sur quelques dérivés des éthers diacétylsucciniques et benzoylsucciniques; C. PAAL et F. HAERTEL (*D. ch. G.* t. 30, 1991; 27.9.97). — L'éther diacétylfumarique



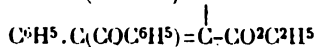
(*D. ch. G.*, t. 18, p. 2636) se décompose complètement lorsqu'on cherche à le saponifier. Il se combine à la phénylhydrazine suivant l'équation :



Le composé $\text{C}^{22}\text{H}^{22}\text{Az}^4\text{O}^3$ crist. en aig. blanches f. à 138°, sol. à chaud dans les dissolvants organiques. — En traitant le dérivé sodé de l'éther diacétylsuccinique par le chlorure de benzoyle en l'absence d'éther, on obtient l'éther bis-benzoyl oxycrotonique,



Prend la forme d'aig. blanches f. à 111°, sol. dans les dissolvants organiques chauds. SO^4H^2 dédouble cet éther en un mélange d'ac. benzoïque et d'ac. diméthyl furane- $\beta\beta$ -dicarbonique (dibenzopyrrotritarique). Avec AzH^3 , à froid, on obtient de la benamide, et l'éther $\alpha\alpha'$ diméthylpyrroldicarbonique, et avec la phénylhydrazine, de la bis-phénylméthyl-pyrazolone et de la benzoyl-énylhydrazine symétrique f. à 168°. — Le chlorure d'acétyle agit également sur le dérivé disodé de l'éther dibenzoylsuccinique en donnant naissance à l'éther bis-phényl-acétyl-oxycrotonique, crist. dans l'alc. en aig. f. à 106°, sol. dans l'éther et le benzène. On a préparé de même l'éther bis-phénylbenzoyl-oxycrotonique

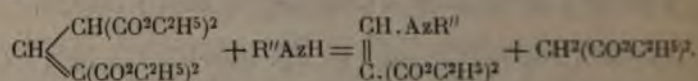


Prend la forme d'aig. f. à 204°, sol. dans l'éther et le benzène, peu sol. dans l'alc. — Il réagit sur le dérivé sodé du dibenzoylsuccinate d'éthyle donnant naissance à l'éther dibenzoylfumarique qui crist. en prismes quadratiques f. à 75°, sol. dans l'alc., peu sol. dans les alcalis. L'éther donne un ppté blanc avec l'alcoolate de sodium. — Chauffé avec AzH^3 concentré, le dibenzoylsuccinate d'éthyle se transforme en diphénylpyrroldicarbonate d'éthyle, prismes f. à 110°. KOH alc. déc. à froid l'éther dibenzoylfumarique en donnant

de l'*ac. dibenzoylmalique* $\text{CO}^2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{COC}^6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COC}^6\text{H}_5)\text{CO}^2\text{H}$ qui crist. en fines aig. f. à 158° , sol. dans Na^2CO^3 et les dissolvants organiques sauf la ligroïne.

P. FREUNDLER.

Recherches sur l'éther dicarboxyglutaconique; S. RUHE-MANN et A. S. HEMMY (*D. ch. G.*, t, 30, p. 2022; 27.9.07). — Les amines secondaires et la benzylamine réagissent sur l'éther dicarboxyglutaconique comme la plupart des autres amines, suivant l'équation :



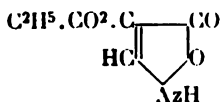
Tandis que les diamines m. et p.-aromatiques donnent naissance à des produits du type $\text{R}''[\text{AzH} \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)^2]_2$, avec les u.-diamines, 1 seul des groupes AzH^2 réagit avec formation d'un composé $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{AzH}^2 \\ \diagdown \text{AzH} \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)^2 \end{array}$. — Ces réactions se font à froid et directement ou à chaud; on constate quelquefois l'existence d'un produit d'addition intermédiaire. L'*éther benzylamine-éthylènedicarbonique* $\text{C}^6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{AzH} \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)^2$ crist. en prismes f. à 74° , sol. dans l'alc. et l'éther et dont la sol., dans SO^4H^2 concentré, est colorée en violet par FeCl^3 . — L'*éther diéthylamino-éthylènedicarbonique* $(\text{C}^2\text{H}_5)^2\text{Az} \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)^2$ constitue un liquide jaune, sol. dans l'alc. et l'éther et dans SO^4H^2 concentré (coloration violette avec FeCl^3); éb. = 188° ($\text{H} = 45^\circ$); $d_{20} = 1,0435$. Le produit intermédiaire $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)^2 \\ \diagdown \text{C}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)^2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{C}^2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{AzH} \end{array}$ crist. en aig. jaunes sol. dans l'alc. qui se décomposent à 130° . Le *pipéridyléthylènedicarbonat d'éthyle* est liquide et bout à 224° ($\text{H} = 16^{\text{mm}}$). — Le *p.-phénylènediamino-diéthylènetétracarbonate d'éthyle* $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{AzH} \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)^2 \\ \diagdown \text{AzH} \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)^2 \end{array}$ crist. en aig. verdâtres sol. dans l'alc., f. à 165° . — L'*o.-phénylènediamino-éthylènedicarbonat d'éthyle* $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{AzH} \cdot \text{CH}=\text{C}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5)^2 \\ \diagdown \text{AzH}^2 \end{array}$ crist. dans l'alc. en prismes jaunes f. à 93° , peu sol. dans l'éther. — L'*o.-tolylènediamino-éthylènedicarbonat d'éthyle* est crist. en prismes f. à 146° , sol. dans l'alc. — Les auteurs décrivent quelques dérivés des

pyrimidines. La *phényléthoxypyrimidine* $\text{C}^6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Az}=\text{CH} \\ \diagdown \text{Az} \cdot \text{C} \cdot \text{OC}^2\text{H}_5 \end{array}$ obtenue en éthylant la phényloxyypyrimidine, constitue un liquide

à fluorescence bleue, incrist.; $d_{15} = 1,1204$. Le *chlorhydrate* crist. en prismes solubles dans H^2O ; le *chloroplatinate* $(C^{10}H^7Az^2O.C^2H^5)^2.H^2PtCl^6$ est un ppté orangé qui se décompose à 200° . — La *phénylchloropyrimidine* correspondante crist. en paillettes incolores f. à 74° , sol. dans l'alc., insol. dans les ac. minéraux dilués. Le *chloroplatinate* $(C^{10}H^7Az^2Cl)^2.H^2PtCl^6$ est décomposé par H^2O . — La *phénylaminopyrimidine* $C^{10}H^7Az^2.AzH^3$, obtenue en chauffant la précédente avec AzH^3 alc. à 150° , crist. en prismes f. à 139° , renfermant $\frac{1}{2}H^2O$. Le *chlorhydrate* est sol. dans H^2O . Le *chloroplatinate* crist. en aig. jaunes qui se décomposent à 225° . La *phénylacétylaminopyrimidine* est en paillettes blanches f. à 175° , sol. dans l'alc. et HCl ; son *chloroplatinate* crist. en aig. jaunes qui se décomposent à 258° . Le *dérivé benzoylé* f. à 141° paillettes sol. dans l'alc. et l'éther, ins. dans HCl dilué.

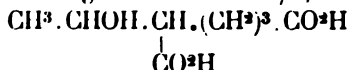
P. FREUNDLER.

Remarque sur l'action de l'hydroxylamine sur l'éther dicarboxyglutaconique; S. RUHEMANN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2031 27.9.97). — L'auteur a décrit (*Ibid.*, t. 30, p. 1083) une combinaison de l'hydroxylamine et de l'éther dicarboxyglutaconique. Cette combinaison a été obtenue depuis par M. Claisen à partir de l'éther éthoxyméthylènemalonique (*Ibid.*, t. 30, p. 1180) et doit avoir la constitution :

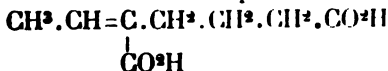


P. FREUNDLER.

Sur l'acide heptène-2-oïque-7; Fr. FICHLER et Eugène GULLY (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2017; 27.9.97). — L'éther γ -chlorobutyrique réagit sur le dérivé potassique de l'éther acétylacétique en donnant l'éther *acétyladipique*, $cb. = 160^\circ$ ($H = 12^{mm}$). En réduisant cet éther en sol. alc. par l'amalgame de Na à 10/0, on obtient l'*oxyacide* correspondant



sous la forme d'un sirop incrist. Les sels de Ba et de Ca sont vitreux et sol. dans H^2O ; celui d'Ag est amorphe et s'altère à la lumière. — Par distillation sèche de cet acide, on obtient 2 ac., l'un, non volatil avec la vapeur d' H^2O , qui est l'*ac. β -thylidène-adipique*

, prismes f. à 130° , sol.

on le transforme en *ac. heptane-ol-5-oïque-1*, don
 $(C^7H^{13}O_3)_2Ba$ f. à 90° et se dissout dans H^2O ; le s
 ppté blanc. HCl bouillant transforme l'acide en
 s'hydrate dès qu'on l'agite avec H^2O . P.

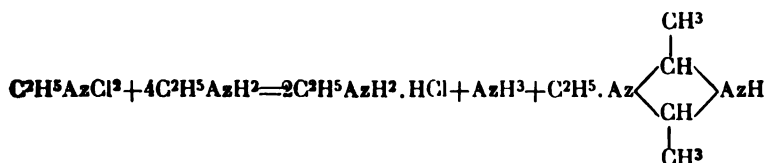
Sur l'*ac. α -oxy- α -méthyladipique* et sur l'*oïque-6*; Fr. FICHTER et Werner LANGGUTH (*D*
 p. 2050; 27.9.97). — L'*ac. α -oxy- α -méthyladipique*
 fixant CAzH sur l'*ac. acétylbutyrique* et en hydratan
 forné. Il crist. en aig. f. à 92° , sol. dans l'alc. (

CO²H

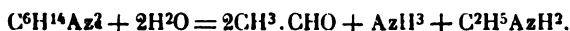
il se transforme dans l'*ac. lactonique* $CH^3-\overset{\overset{|}{O}}{\underset{\underset{O}{|}}{C}}-CH^2-C$

pendant. Celui-ci est sirupeux et incrist. — L'*ac. α -oxy- α -méthyladipique* forme des sels sirupeux et très sol. dans
 la distillation sèche, il donne un mélange de 2 acide
 par les sels de Ba et qui sont l'un, l'*ac. $\gamma\delta$ -hexénique*
 t. 29, p. 2367), l'autre, l'*ac. $\delta\epsilon$ -hexénique* $CH^2=CH$
 Celui-ci est liquide et bout à 204° . Le sel de Ba cris
 anhydres, sol. dans H^2O et l'alc.; celui de Ca renfer
 sels de Cd et d'Ag sont des pptés amorphes. — En
 H^2O le dibromure de l'*ac. $\delta\epsilon$ -hexénique*, on obtient la
 de M. Wolff (*Ann. Chem.*, t. 246, p. 135). Outre *ca*
 forme encore, dans la distillation sèche de l'*ac. oxyn*
 un *ac. bibasique* f. à 153° , répondant à la formule C

On obtient ainsi un mélange de dichloréthylamine et d'une nouvelle base qu'on purifie par l'amalgame d'Al et qui bout à 35-37°. Les auteurs attribuent à cette dernière le nom d'*éthyl-diéthyl-nédiamine*:



Cette base constitue un liquide d'odeur camphrée qui réduit AgO^2Ag ammoniacal, HgCl^2 et $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ à chaud; HCl et l'ac. oxalique la dédoublent en AzH^3 et en une oxyamine, tandis qu'avec SO^4H^2 , on obtient AzH^3 , de l'aldéhyde et de l'éthylamine :



P. FREUNDLER.

Sur quelques amino-alcools de la série grasse; Oscar PILOTY et Otto RUFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2057; 27.9.97). — L'oxydation des oxyhydroxylamines grasses par HgO donne naissance aux oximes des cétones renfermant 1 carbone en moins (*Ibid.*, t. 30, p. 1656). Le *méthyl-2-hydroxylamino-2-propanediol-1.3* $(\text{CH}^3\text{OH})^2 \cdot \text{C}(\text{CH}^3) \cdot \text{AzH} \cdot \text{OH}$ s'obtient en réduisant le nitro-isobutylglycol par l'amalgame d'Al en présence de sulfate d'Al. Il crist. en prismes f. à 123°, sol. dans l'al., l'éther, C^6H^6 et H^2O , ins. dans la ligroïne. Il réduit la liqueur de Fehling, possède une réaction alcaline et une saveur douce. Le *picrate* crist. en aig. jaunes f. à 134°, sol. dans H^2O et l'al. et l'oxalate en tables quadratiques hygroscopiques f. à 96°, sol. dans H^2O et l'al. L'oxydation de cette hydroxylamine par HgO fournit l'oxime d'une cétone sirupeuse qui se combine à la phénylhydrazine en donnant la *méthylglyoxylosazone* f. à 145° (Pechmann, *D. ch. G.*, t. 20, p. 2543). En traitant l'oxime brute par l'anhydride acétique, on obtient un *dérivé acétylé* f. à 71°. — L'oxydation de l'amino-isobutylglycérine par HgO fournit de l'*aminoglycérine* $(\text{CH}^3\text{OH})^2 \cdot \text{CH} \cdot \text{AzH}^2$, volatile avec la vapeur d'eau. Le *chlorhydrate* a déjà été décrit. Le *sulfate* $[(\text{CH}^3\text{OH})^2 \cdot \text{CH} \cdot \text{AzH}^2]^2 \text{SO}^4\text{H}^2$ est hygroscopique et crist. en paillettes. L'*oxalate* est en paillettes f. à 200° avec décomposition. — Le *méthylol-2-amino-2-propanediol-1.3* $(\text{CH}^3\text{OH})^3 \cdot \text{C} \cdot \text{AzH}^2$ crist. dans l'acétone en aig. sol. dans H^2O et l'al. F. 168°. Cette base dissout PbO , CuO , Ag^2O , etc. Elle ne réduit pas la liqueur de

Fehling. L'iodhydrate $[(\text{CH}^3\text{OH})^3.\text{CAzH}^3]\text{HI} + \frac{1}{2}\text{C}^2\text{H}^5.\text{OH}$ s'obtient en réduisant la nitro-isobutylglycérine par HI fumant en présence de P jaune ou de PH^4I ; prismes jaunes f. à 189° , sol. dans l'alc. Le chlorhydrate crist. en paillettes hexagonales f. à 149° , qu se décomposent $> 230^\circ$. Il est sol. dans H^2O , peu sol. dans l'alc. Le sulfate est en paillettes hexagonales, sol. dans l'alc. dilué f. à 167° . L'oxalate crist. en aig. clinorhombiques qui se décomposent vers 188° . Les chloroplatinate, chloraurate, picrate et indobismuthate sont sol. dans l'alc. — AzO^2Na réagit sur une sol. aq. bouillante du chlorhydrate de l'amine en donnant naissance à des produits sirupeux. L'anhydride acétique chaud le transforme en un dérivé triacétylé $[(\text{CH}^3.\text{O}.\text{COCH}^3)^3.\text{C}.\text{AzH}^3].\text{HCl}$ qui crist. en prismes ou en aig. f. à 133° , se décomposant à 150° et qu sont sol. dans H^2O et l'alc. AzO^2Na réagit sur ce corps en donnant la triacétylisobutylglycérine. Lorsqu'on le soumet à la distillation, il se décompose en donnant un anhydride interne

$(\text{CH}^3\text{OCOCH}^3)^2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ | \\ \text{O} \end{array}$ qui bout à 176° et possède une saveur bri-

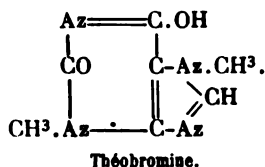
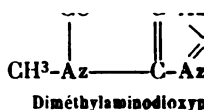
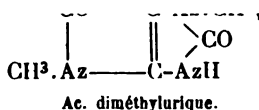
lante. — Le dérivé tétracétylé $(\text{CH}^3\text{OCOCH}^3)^3.\text{C}.\text{AzH}.\text{COCH}^3$ s'obtient en même temps que le triacétylé; il est insol. dans les sol. salines concentrées et crist. en aig. f. à 115° , peu sol. dans H^2O et les dissolvants organiques sauf l'alc. — Le méthyl-2-amino-2-propanediol-1.3 $(\text{CH}^3\text{OH})^2\text{C}.\text{C}(\text{CH}^3).\text{AzH}^2$ f. à 95° et bout à 154° sous $16^{\text{mm}},5$. Il dissout CuO , Ag^2O , etc., et réduit la liqueur de Fehling. Les sels sont sol. dans l'alc. L'oxalate $[(\text{CH}^3\text{OH})^2.\text{C}(\text{CH}^3).\text{AzH}^2]^2.(\text{CO}^2\text{H})^2$ est une poudre blanche crist. sol. dans H^2O , qui se décompose vers 215° . Le sulfate est crist. en aig. qui se décomposent à 225° ; le chlorhydrate s'obtient en réduisant le nitro-isobutylglycol par Sn et HCl. Aig. prismatiques hygroscopiques, f. à 92° , sol. dans l'alc., ins. dans l'éther.

P. FREUNDLER.

Sur la malonyldiéthylurée et sur l'acide diéthylurique-1.3.
KURT SEMBRITZKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1814; 27.9.97). — La malonyldiéthylurée $\text{CO}[\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5).\text{CO}]^2\text{CH}^3$ s'obtient en chauffant au B.-M. 2 h., un mélange d'ac. malonique ($6^{\text{gr}},2$), de diéthylurée ($11^{\text{gr}},2$) et de POCl^3 (6 gr.). On ppte ensuite par H^2O et on fait crist. dans C^6H^6 bouillant. Masse crist. f. à $52-53^\circ$, sol. dans les dissolvants organiques, sauf l'éther de pétrole froid, ins. dans H^2O . — Si l'on chauffe des quantités équimol. des composés ci-dessus à 100° en vase clos, on obtient de l'acétylmalonyldiéthylurée

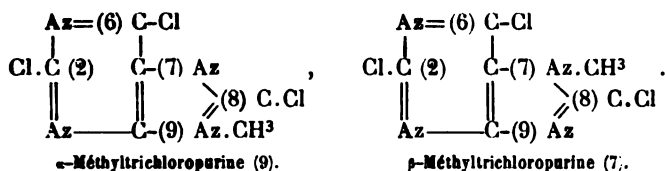
$C^8H^{11}Az^2O^3(C^2H^3O)$, f. à $62^\circ, 5$. — AzO^2Na en sol. aq., transf. la malonyldiéthylurée en *ac. diéthylviolurique* $CO[Az(C^2H^3).CO]^2C=AzOH$. Le sel de K, $C^8H^{10}Az^3O^4K + C^8H^{11}Az^3O^4 + 2H^2O$, crist. en aig. jaune d'or, celui de Na, $C^8H^{10}Az^3O^4Na + C^8H^{11}Az^3O^4 + 3H^2O$ en aig. rouge brique, qui sont décolorées par un excès d'alcali. Le sel d'ammonium $(C^8H^{10}Az^3O^4)^2.H.AzH^4 + 2H^2O$ est en prismes jaunes. Traité par un excès d'ammoniaque, il se transforme en un sel violet qui a pour formule $C^8H^{10}Az^3O^4(AzH^4)$ et qui est dissocié par l'eau et l'alcool. Les sels de Ba, de Pb, de Fe sont peu sol. dans H^2O . Le sel ferreux est bleu foncé. L'*ac. diéthylviolurique* $C^8H^{11}Az^3O^4 + H^2O$ crist. en paillettes f. à 90° . Anhydre, il fond à 107° . — La dibromomalonyldiéthylurée $CO[Az(C^2H^3).CO]^2CBr^2$ s'obtient en traitant par Br, en présence d' H^2O , l'*ac. diéthylviolurique* ou l'*ac. diéthylbarbiturique* ou encore la malonyldiéthylurée ou l'acétylmalonyldiéthylurée. On fait crist. le produit dans l'alcool. Prismes aciculaires f. à $86-87^\circ$, presque insol. dans H^2O , sol. dans les dissolvants organiques et dans SO^4H^2 , qui se colorent en rouge à l'air humide. — La dichloromalonyldiéthylurée $C^8H^{10}Az^3O^3Cl^2$ s'obtient en traitant la malonyldiéthylurée par HCl et $KClO^3$. Paillettes blanches f. à $87^\circ, 5$, sol. dans l'alcool, insol. dans H^2O . — AzO^3H concentré ($d = 1,42$), transforme à chaud la malonyldiéthylurée en un mélange de diéthylalloxane et d'un composé $C^{16}H^{30}Az^6O^9$, qui paraît résulter de la condensation de 1 mol. de malonyldiéthylurée et de 1 mol. de dinitromalonyldiéthylurée avec élimination de $1H^2O$. Poudre crist. blanche, peu sol. dans H^2O , l'alcool et l'éther, sol. dans les autres dissolvants organiques. F. 180° avec décomp. En saturant de H^2S les eaux-mères de la réaction précédente, on transforme le diéthylalloxane formé en *tétréthylalloxanthine* $CO[Az(C^2H^3).CO]^2.C(OH).C(OH)(CO.Az(C^2H^3))^2CO$. Celle-ci crist. en tables f. à 162° avec décomposition, peu sol. dans H^2O . — La réduction de l'*ac. diéthylviolurique* par III fournit du *diéthyluramile-1.3*, $CO[Az(C^2H^3).CO]^2.CH.AzH^2$; l'iodhydrate crist. en prismes jaunes qui sont dissociés par H^2O . Le diéthyluramile crist. en paillettes blanches solubles dans les dissolvants organiques qui le décomposent à chaud. Chauffé avec du cyanate de K au B.-M., il se transforme en *ac. diéthylpseudo-urique-1.3* $CO[Az(C^2H^3).CO]^2.CH.AzH.CO.AzH^2$, aig. rouges, sol. dans l'alcool, H^2O bouillante et l'*ac. acétique*. F. à 196° avec décomposition. — En chauffant l'*ac. diéthylurique-1.3*, $C^8H^{11}Az^3O^3 + H^2O$, qui crist. en prismes quadratiques sol. dans H^2O , l'alcool et les alcalis et qui se décompose $> 300^\circ$.

P. FREUNDLER.



En traitant le produit brut de l'action de PCl_5 et POCl_3 sur l'acide diméthylurique par AzH_3 aqueux à 130° , en vase clos, on obtient la *diméthyl-3.7-amino-6-dioxypurine-2.8*, sous forme de crist. qui se décompose sans fondre. Le *chlorhydrate*, le *sulfate* et le *sulfate* sont bien cristallisés. — Chauffé à 170° le composé précédent se transforme en *diméthylchloropurine*, qui crist. dans H_2O bouillante en aig. $3\text{H}_2\text{O}$ et qui se décompose sans fondre. Cette base est soluble dans H_2O à froid, dans les alcalis et CHCl_3 . Les sels sont précipités par H_2O froide. Pour obtenir la diméthylamino-oxypurine le dérivé chloré précédent par HI ($d = 1,96$) et PH_4I . L'*iodhydrate* crist. après refroidissement en prismes. La base est en aig. répondant à la formule $\text{C}_7\text{H}_8\text{Az}_4$. Elle fond vers 380° en brunissant et se dissout difficilement.

Sur les deux méthyltrichloropurines ; Emil FISCHER (D. ch. , t. 30, p. 1846 ; 27.9.97). — L'auteur a étudié l'action des alcalis sur les *méthyl-7* et *méthyl-9-trichloropurines* :

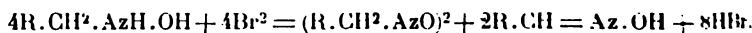


Méthyltrichloropurine-7. — En agitant ce corps finement pulvérisé avec KOH normale, on obtient de la *méthyl-7-oxy-8-dichloropurine-2.6* f. à 268°. A 100°, la réaction est encore plus rapide. L'action de KOH alc. donne naissance à froid à la *méthyl-7-éthoxy-dichloropurine-2.6* sous forme d'aig. blanches, f. à 185-186° peu sol. dans H²O, plus sol. dans les dissolvants organiques bouillants. HCl bouillant lui enlève le groupement éthoxy. — Si l'on fait agir KOH alc. à 40° sur la méthyltrichloropurine on obtient la *méthyl-7-diéthoxy-6.8-chloropurine-2* qui crist. en prismes f. à 195°, sol. dans les dissolvants organiques, peu sol. dans H²O. Chauffé avec HCl ($d=1,19$) au B.-M., ce composé se transforme en une *méthyl-7-oxy-éthoxy-chloropurine*, qui crist. dans l'alc. ou AzH³ dilué en fines aig., f. à 271°, sol. dans les alcalis et alcool bouillant. Traitée par HI conc., cette méthyloxy-éthoxy-chloropurine se transforme en *méthyl-7-dioxy-6.8*, qui crist. dans H²O bouil. en lamelles et qui f. < 400° en se décomposant. peu sol. dans H²O et les dissolvants organiques, sol. dans les alcalis en formant des sels. — En méthylant ce dernier composé, on obtient une *triméthyl-1.7.9-dioxy-6.8*, isomérique de la caféine, qui crist. dans H²O en fines aig. f. à 236°, sol. dans l'alc. Le *chloraure* est en aig. jaunes sol. dans H²O et HCl dilué. Cette purine ne donne pas la réaction de la murexide avec l'eau de Cl. Il existe un troisième isomère, la *triméthyl-3.7.9-dioxy-2.8*, qu'on obtient en méthylant la β -dioxydiméthylurine dérivée de l'ac. diméthyl-3.7-urique ; aig. f. à 254°, sol. dans H²O et les dissolvants organiques bouillants, ne donnant pas la réaction de la murexide. Le *chloraure* f. en se décomposant à 235°, il crist. en aig. jaunes sol. dans H²O chaude. — **Méthyl-9-trichloropurine.** KOH normale ne l'attaque qu'à chaud en donnant un mélange de méthyl-9-oxy-8-dichloropurine f. à 265° et d'une poudre crist. f. à 300°. Avec KOH alc. à froid, on obtient la *méthyl-9-éthoxy-8-dichloropurine-2.6* qui crist. dans un mé-

lange de benzène et d'éther en aig. f. à 154°, sol. dans l'alc., peu sol. dans H²O, même à chaud. HCl ($d=1.19$), la transforme en méthyl-9-oxy-8-dichloropurine, f. à 274°. A chaud, l'action de KOH alc. sur la méthyltrichloropurine donne naissance à une *méthyl-9-diéthoxychloropurine*, qui crist. en fines aig. f. à 154°, sol. dans les dissolvants organiques, presque ins. dans H²O. — En saturant de gaz AzH³ une sol. alc. de *méthyl-7-trichloropurine*, on obtient la *méthyl-7-amino-8-dichloropurine-2.6*, sous forme d'une poudre jaune microcrist. qui se décompose sans f. > 200°; peu sol. dans les dissolvants organiques et les alcalis, sol. dans les ac. Le sulfate et le nitrate crist. en aig. incolores. — En traitant le composé précédent par HI conc. et PH⁴I, on le réduit en *méthyl-7-aminopurine-8*; prismes brillants sol. dans H²O à chaud et dans les ac. en formant des sels stables, ins. dans H²O. Le *chlorhydrate*, le *chloraurate* et le *chloroplatinate* sont sol. dans H²O; le nitrate et le sulfate le sont peu. — En chauffant à 130°, en vase clos, la méthyl-7-aminodichloropurine avec HCl conc., on obtient du *chlorhydrate de méthylaminodioxypurine*. La base libre se décompose > 300° sans fondre. Peu sol. dans H²O sol. dans les ac. et les alcalis en formant avec ces derniers des sels du type C⁶H⁶Az³O²R. Le sel de Na renferme 2H²O et crist. en prismes sol. dans H²O. Celui d'Ag constitue un ppté amorphe.

P. FREUNDLER.

Sur une nouvelle synthèse des bis-nitrosobenzyles : Carl KJELLIN et K. G. KUYLENSTJERNA (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1896: 27.9.96). — Les *bis-nitrosobenzyles substitués* s'obtiennent facilement en faisant agir Cl ou Br (eau de Cl ou de Br) sur les chlorhydrates des benzylhydroxylamines- β -substituées :



La réaction doit être effectuée à froid. — En saturant de chlore une solution aqueuse refroidie de β -benzylhydroxylamine, on obtient une poudre blanche chlorée, f. à 110° avec décomposition, insol. dans H²O, qui se transforme très facilement en un mélange de benzaldoxime et de bis-nitrosobenzyle f. à 129° (Behrens, *Ann. Chem.*, t. 263, p. 216). — L'action de l'eau de Br sur le chlorhydrate de la *p*-nitrobenzylhydroxylamine donne naissance au *bis-nitroso-p-nitrobenzyle* (Behrens, *Ann. Chem.*, t. 263, p. 346). La *p-bromobenzylisobenzaldoxime* C⁶H⁵.CH.(AzOCH².C⁶H⁴Br) crist. en tables obliques, f. à 128°, sol. dans l'alc. bouillant. HCl concentré la dédouble en *p*-bromobenzylhydroxylamine et aldéhyde benzoïque :

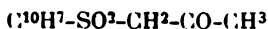
aig. blanches f. à 85°, sol. dans les dissolvants organiques, ins. dans H²O; le *chlorhydrate* crist. en paillettes f. avec décomposition vers 188°. Le *bis-nitrosyl-p.-bromobenzyle*, obtenu par le procédé décrit plus haut, crist. dans CHCl³ en prismes f. à 138° avec décomposition, peu sol. dans les autres dissolvants organiques. NaOH bouillante le dédouble en un mélange de 2 oximes; toutefois, la réaction s'effectue mieux avec CH³ONa. La *p.-bromo-*

synbenzaldoxime $\text{Br.C}^6\text{H}^4.\text{CH} \parallel \text{Az.OH}$ crist. en aig. f. à 157°, sol.

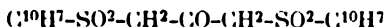
dans les dissolvants organiques. L'*isomère anti* est en aig. f. à 108°, insol. dans la ligroïne. — Le *bis-nitroso - o.-nitrobenzyle* $(\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2\text{AzO})^2$ constitue une poudre blanche f. à 141° avec décomposition, presque ins. dans les dissolvants usuels. HCl ou NaOH bouillants l'attaquent lentement. Traité par CH³ONa et CHI³, il se transforme en un mélange de deux éthers isomériques $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}=(\text{AzOCH}^3)$, qui fondent l'un à 92°, l'autre à 58°.

P. FREUNDLER.

Sur les sulfones-cétones de la série du naphthalène; J. TROEGER et F. BOLM (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 398-416; 17.5.07). — Le β-naphtylsulfonate de sodium réagit sur l'acétone monochlorée en donnant la β-naphtylsulfonacétone



lamelles blanches F. 130°, dont l'*oxime* très sol. F. 172° et la *phénylhydrazone* F. 147°. Elle se condense avec le mercaptan en donnant un *mercaptol* très soluble F. 100° et, avec l'ammoniaque, en fournissant une *imine* F. 124°. Le brome fournit un *dérivé monobromé* F. 127-136° et un *dérivé dibromé* en aig. blanches F. 155-157°. Le *dérivé monobromé*, traité à son tour par le β-naphtylsulfinate de sodium, donne la *di-β-naphtylsulfonacétone*



fines aig. blanches F. 200°, dont l'*oxime* F. 116°. En remplaçant le naphtylsulfonate de sodium par le p.-crésylsulfonate, on obtient la β-naphtyl-p.-crésylsulfonacétone F. 185°, dont l'*oxime* F. 158°, l'*hydrazone* F. 186° et l'*imine* F. 126°. La β-naphtylphénylsulfonacétone très sol. F. 144°, son *oxime* F. 167°, son *hydrazone* F. 175°. En traitant ce même dérivé bromé par le thiophénate de sodium, on obtient la *thiophényl-β-naphtylsulfonacétone* $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-S-C}^6\text{H}^5$, lamelles jaunes F. 141°; le thio-

β -naphtolate de sodium donne de même la *thio- β -naphtyl- β -naphtylsulfonacétone* F. 133°. — L' α -naphtylsulfinate de Na, réagissant sur le chloracétone, fournit l' *α -naphtylsulfonacétone*, longues aig. F. 65°, dont l'oxime est crist.

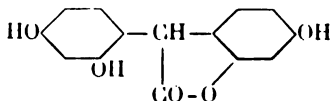
Sur le sulfophénate d'argent; Francesco ZANARELI (*Boll. Chim. Farm.*, t. 36, p. 449; 1.8.97). — Ce dérivé se prépare facilement par l'action de l'acide phénolsulfonique sur le carbonate d'argent. — L'acide phénolsulfonique libre s'obtient par décomposition de son sel de baryum par la quantité théorique d' H^2SO^4 ; on filtre, évapore à sec et obtient un sirop qui réagit énergiquement sur CO^3Ag^2 . — Le sulfophénate d'Ag crist. facilement en aig. prismatiques blanches ne possédant aucun parfum. — Il se dissout dans 3 part. d' H^2O , dans 80 d'alcool; insoluble dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone. — Le sulfophénate d'Ag se décompose à 120° et doit servir de désinfectant en thérapeutique.

G. F. JAUBERT.

Cryoscopie de l'orthonitrophénol; G. AMPOLA et C. RIMATORI (*Rendiconti dei Lincei*, t. 2, p. 31; 4.7.97). — Les auteurs se sont servis de l'orthonitrophénol comme solvant et ont expérimenté sur les corps suivants : bromoforme, toluène, véralol, p-xytol, pyridine, aniline, phénol, thymol, alcool isobutylique, triméthylcarbinol, alcool benzylique, ac. isobutyrique et ac. acétique — L'orthonitrophénol se comporte exactement comme le phénol. — Toutes les substances dénommées ci-dessus des ac. exceptés donnent des valeurs normales; ces valeurs baissent avec la concentration. — La chaleur latente de fusion de l'orthonitrophénol étant inconnue, les auteurs ont calculé le coefficient d'abaissement moléculaire en prenant la moyenne des résultats observés, soit 74,37.

G. F. JAUBERT.

Condensation du chloral avec la résorcine (II); **J. T. HEWITT et Frank G. POPE** (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 1084). — Les auteurs ont décrit (*Bull. Soc. chim.*, 1896, t. 46, p. 1810) un produit résultant de la combinaison du chloral et de la résorcine et auquel ils attribuèrent la formule suivante :

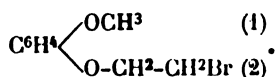


Ils confirment aujourd'hui cette formule par la détermination du

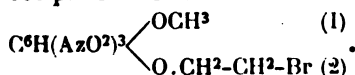
pois moléculaire et l'étude des dérivés acétylés, benzoylés et des sels.

A. VALEUR.

Dérivés du gaïacol; Stefano di BOSCOGRANDE (*Rendiconti dei Lincei*, 1897, t. 2, p. 33; 4.7.97). — Si l'on fait réagir sur une sol. alc. et alcaline de gaïacol un excès de bromure d'éthylène, il se forme l'éther du brométhylgaïacol

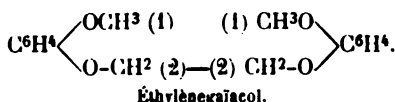


aig. incolores crist. dans l'alc., F. 49°, volatiles avec les vap. d'eau et transformées par HAzO^3 en éther trinitrobrométhylgaïacol



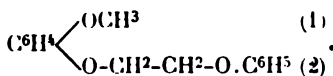
aig. jaunes crist. dans l'alc., F. 120°.

Si, au lieu de prendre un excès de $\text{C}^3\text{H}^4\text{Br}^2$, on prend la quantité calculée, il se forme le dérivé



aig. blanches crist. dans l'alc., F. 130°.

Si l'on fait agir le phénol sodé sur l'éther du brométhylgaïacol, il se forme l'éthylènephénylgaïacol.



aig. F. 75°.

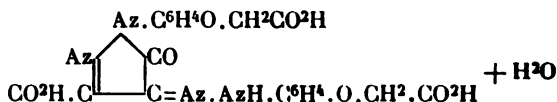
En faisant agir PCl^5 en sol. benzénique sur le gaïacol, il se forme l'éther trigaiacol phosphorique, prismes F. 91°, non volatils avec les vap. d'eau.

G. F. JAUBERT.

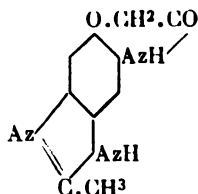
Sur quelques sels de l'acide phtalique et matheorie de l'eau de cristallisation; Théod. SALZER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1496; 28.6.97). — Contrairement aux expériences de Wislicenus, l'orthophtalate acide de Na cristallise anhydre; le sel neutre cristallisé en fines aig. renferme de 2 à 3 molécules d' H^2O ; avec CaO l'acide phtalique donne deux sels acides, l'un anhydre (octaèdres), l'autre en aig. avec $5\text{H}^2\text{O}$, le sel neutre renferme $1\text{H}^2\text{O}$; l'isophtalate de Ca et le téréphtalate de Ca renferment $3\text{H}^2\text{O}$.

GENIZ.

Sur les dérivés de l'acide *p*-amidophénoxy-acétique; Curtis C. HOWARD (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2103; 27.9.97). — L'hydrazone de l'aldéhyde *p*-phénoxyacétique $C^6H^5OCH^2.CHO$ crist. en paillettes verdâtres f. à 158° , sol. dans l'alc. Cette hydrazone réagit sur l'ac. dioxytartrique en donnant naissance à une matière colorante du groupe des tartrazines et à laquelle l'auteur attribue la constitution



Ce corps f. à 242° ; il est sol. dans les alcalis et peu sol. dans H^2O . — La *p*-phénoxy-acétyl-méthylpyrazolone $C^{12}H^{12}Az^2O^4$, obtenue en condensant la même hydrazone avec l'éther acétylacétique, crist. en aig. blanches f. à 211° , sol. dans l'alc. dilué. L'éther méthylque est liquide. La nitration de l'ac. *p*-acétamidophénoxyacétique par AzO^3H fumant donne naissance à un dérivé dinitré $C^{10}H^9Az^2O^8$, en crist. jaunâtres f. à 205° , peu sol dans H^2O . — En réduisant ce corps par Sn et HCl, on obtient l'anhydride du *μ*-méthyl-*m*-amido-*p*-phénoxyacétylimidazol



Sous forme de paillettes blanches f. à 243° , sol. dans l'alc. peu sol. dans H^2O et l'éther. Le nitrate est peu sol. dans H^2O , AzO^3Na ne l'altère pas. — La nitration de l'ac. *p*-amidophénoxy-acétique par AzO^3H et SO^4H^2 à 0° , fournit un dérivé o-nitré $C^8H^8Az^2O^5$ qui crist. en prismes brunâtres f. à 196° . Sn et

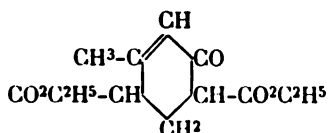
HCl transforment ce dernier en un anhydride $AzO^2C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup O-CH^3 \\ \diagdown AzH-CO \end{array}$

qui crist. en prismes f. à 225° , sol. dans les ac. et les alcalis. — L'éther éthylique de l'ac. amidophénoxy-acétique est en prismes incolores f. à 58° , sol. dans H^2O et les dissolvants organiques. — La *p*-phénétide $CH^3.COAzH.C^6H^4.O.CH^2.CO.AzH.C^6H^4.O.C^2H^5$ crist. en paillettes f. à 198° , ins. dans H^2O , sol. dans l'alc.

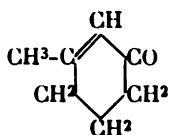
P. FREUNDLER.

Sur l'éther cyclométhylhexénonecarbonique de Hagemann et sa transformation en un isomère du camphre ; J. CALLENBACH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 639 ; 12.4.97). — Hagemann a obtenu (*Bull.*, t. 10, p. 865), dans l'action de l'iodure de méthylène sur l'éther sodacétylacétique, non pas l'éther diacétylglutarique $C_{13}H_{20}O_6$, sur lequel il comptait, mais un éther $C_{10}H_{14}O_3$ que le traitement à la soude froide dédouble en deux isomères, dont l'un se dissout et l'autre ne se dissout pas dans ce réactif. Ces deux éthers isomères, traités par la soude chaude, se saponifient et donnent naissance à une seule acétone $C_7H_{10}O$, Eb. 201-202°.

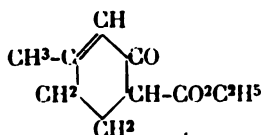
Hagemann expliquait l'isomérisie des deux éthers par la formation, aux dépens de l'éther diacétylglutarique, du composé



qui, en perdant l'un ou l'autre de ces carboxyles, donnait en effet naissance à deux éthers isomères, dont l'un était un éther β -cétonique et l'autre non ; ces deux éthers fournissant la même cétone

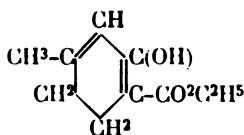


L'auteur a repris les expériences de Hagemann et a constaté que celui des deux éthers qui était insoluble dans la soude, maintenu à froid en solution dans le pétrole avec de l'éthylate de sodium sec, se transformait intégralement dans le sel sodique de son isomère. Les deux éthers sont donc *tautomères* et non pas isomères et possèdent les deux constitutions



Éther insoluble.

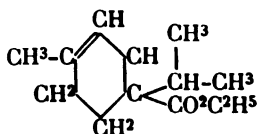
et



Éther soluble.

En traitant le sel sodique obtenu soit avec l'éther soluble, soit plus simplement avec le mélange des deux isomères, par l'iodure

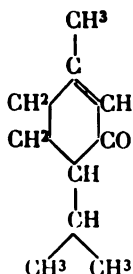
d'isopropyle en solution dans l'alcool absolu, on obtient un liquide huileux, Eb. 157-158° sous 18 mm. et possédant la constitution



La saponification ménagée de cet éther conduit à un acide assez instable, sol. dans l'eau, l'alcool et l'éther et crist. dans un mélange de pétrole et d'éther en beaux prismes F. 120°.

Son *sel argentique* très stable crist. dans l'eau bouillante en longues aig. incolores et transparentes.

La distillation de cet acide ou la saponification non ménagée de son éther conduit à une acétone isomère du camphre



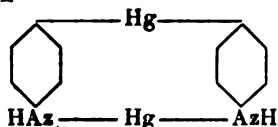
Eb. 217-219°, possède une odeur camphrée et fournit une oxime bien crist. F. 82°.

L. BOUVEAULT.

Constitution de la m.-dioxy-β-phénylcoumarine ; G. BRUNI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 574 ; 11.7.97). — En faisant réagir l'anhydride acétique en présence d'acétate de soude sur la cotoïne. Ciamician et Silber ont préparé le diacétate de cotoïne et la monométhyl-m.-dioxy-β-phénylcoumarine F. 142° et transformé cette dernière en monométhyldioxyphénylcoumarine F. 207°. — Ces deux dérivés sont jaunes, tandis que la dioxyphénylcoumarine et son dérivé acétylé sont blancs. — L'auteur est arrivé, par des cristallisations dans l'alcool, à obtenir la comb. F. 207° sous forme de crist. prismatiques incolores et, par acétylation, un produit blanc F. 143°. — Ces recherches prouvent que la coloration jaune ne provient que d'impuretés et non d'une différence dans la constitution.

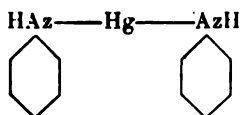
G. F. JAUBERT.

Constitution de la mercurioaniline ; L. PESCI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 567; 12.7.97). — L'auteur a obtenu la mercurioaniline en faisant agir l'aniline sur l'oxyde de mercure et lui a assigné la constitution

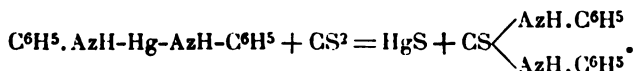


Oppenheim et Pfaff, ainsi que Piccinini, ayant critiqué cette formule, l'auteur a repris ses recherches.

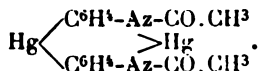
La mercurioaniline a été purifiée par crist. dans KOH à 15 0/0 contenant 1,5 0/0 d'aniline. On l'obtient ainsi sous forme de feuillets hexagonaux. — L'action de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, de KI et de BrAzH^4 montre que Hg n'est fixé qu'à l'azote et que la mercurioaniline répond à la formule



La mercurioaniline réagit avec CS_2 en donnant la diphenylsulfo-urée



La mercurioaniline se transforme, sous l'action des acides, en p.-mercuriodiphénylènercuriodiamine, dont la formule développée a été donnée plus haut. L'auteur explique cette réaction en admettant que les ac. scindent la mercurioaniline en aniline et sel mercurique et que ces produits, agissant les uns sur les autres, donnent la p.-mercuriodiphénylènercuriodiamine, dont l'acétate a été préparé :

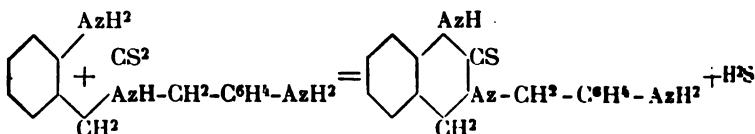


aig. jaunes insolubles dans H_2O .

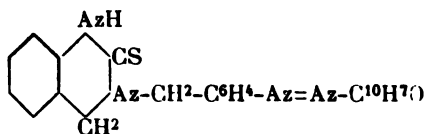
G. F. JAUBERT.

Sur l'o.-amidobenzylamine ; M. BUSCH (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 35, p. 356-375; 17.5.97). — L'auteur étudie les condensations des bases secondaires dérivées de l'o.-amidobenzylamine et, en particulier, de la di-o.-amidobenzylamine. La di-o.-nitrobenzylamine prend naissance quand on chauffe le chlorure d'o.-nitrobenzyle avec de l'ammoniaque. Ce composé $(\text{AzO}^2-\text{C}^6\text{H}^4-\text{CH}_2)^2\text{AzH}$ est en aig.

jaunes F. 102°, et son *chlorhydrate* en aig. blanches F. 226°; ce dernier se réduit par $\text{Sn} + \text{HCl}$ dans le *dérivé diamidé* correspondant, aig. blanches, très solubles dans les dissolvants organiques restant facilement en surfusion, F. 71°. Son *chlorhydrate* ($\text{HCl} \cdot \text{AzH}^2 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{CH}^2$) $\cdot \text{AzH} \cdot \text{HCl}$, peu sol. dans H^2O , très peu dans l'alcool, $F > 280^\circ$. Le chlorure de benzoyle fournit un *dérivé tribenzoylé*, petits prismes F. 218°. — La base libre se condense aisément avec le sulfure de carbone en donnant l'*o.-amidobenzylthiotétrahydroquinazoline*

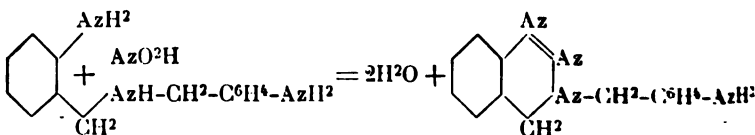


petits prismes brillants F. 212°. Le groupement AzH^2 restant peut se diazoter et se copuler avec le β -naphтол en donnant la β -*naphтол-azobenzylthiotétrahydroquinazoline*



aig. rouges F. 225°. — La réduction du dérivé sulfoné par le sodium et l'alcool remplace l'atome de soufre par deux atomes d'hydrogène et fournit l'*o.-amidobenzyltétrahydroquinazoline*, aig. blanches très sol., F. 88-89°; son *chlorhydrate* F. $> 300^\circ$, son *chlorplatinate* ($\text{C}^{15}\text{H}^{17}\text{Az}^3 \cdot \text{HCl}$) $\cdot 3\text{PtCl}_4$ F. $> 300^\circ$.

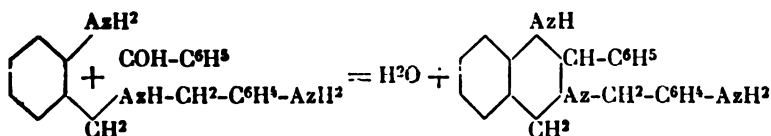
Si l'on condense la di-*o.-amidobenzylamine* à l'aide de l'acide nitreux, on obtient un dérivé de la phénotriazine



Si l'on emploie un excès d'acide nitreux, le groupement AzH^2 restant se diazote et peut réagir sur le β -naphтол; on obtient alors le β -*naphтол-o.-azobenzyl- β -phénodihydrotriazine*, petits cristaux rouges F. 185°.

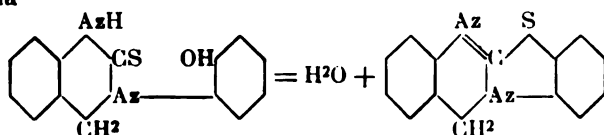
Les aldéhydes se prêtent également à des condensations analogues en donnant des dérivés quinazoliques. Ainsi, l'aldéhyde

benzylique fournit la *2-phényl-3-o.-amidobenzyltétrahydroquinazoline*, F. 140° ;



l'aldéhyde salicylique fournit de même la *2-o.-oxyphényl-3-oxa-midobenzyltétrahydroquinazoline*, aig. blanches F. 166° ; l'aldéhyde *p.*-oxybenzylique fournit le dérivé *para* correspondant, F. 90°. — Les *o.*-amidobenzylamines substituées réagissent sur deux molécules d'acide nitreux, donnant un dérivé diazoïque nitrosé $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{cases} \text{Az}=\text{AzCl} \\ \text{CH}^2\text{-Az(AzO)R} \end{cases}$ qui réagit sur le β -naphtol. On a ainsi obtenu l'*o.*- β -naphtolazo-benzylphénylnitrosamine, aig. orangées F. 154°, dédoublables en β -naphtolazobenzylaniline, aig. rouges F. 176° ; on prépare de même la β -naphtolazobenzyl-*o.*-crésylnitrosamine, F. 147-148°.

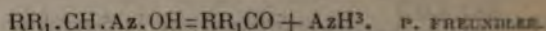
Formation d'un dérivé du thiazol en partant de l'o.-méthoxyphénylthiotétrahydroquinazoline ; R. BIRK. — Quand on déméthyle ce composé, au lieu d'obtenir le phénol correspondant, on a un produit contenant H_2O en moins, ce que l'auteur explique par le schéma



Ce produit est en petites aig. F. 160-161°, dont le chloroplatinate F. >280°. L. BOUVEAULT.

Contribution à l'étude des hydroxylamines- β -substituées ; Carl KJELLIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1891 ; 27.9.97). — L'*isopropyl-m.-nitroisobenzaldoxime* $\text{AzO}^2\text{.C}^6\text{H}_4\text{.CH(AzOC}^3\text{H}_7)$ crist. en prismes jaunes f. à 138°, peu sol. dans l'éther ; HCl conc. bouillant la dédouble en aldéhyde nitrobenzoïque et β -*isopropylhydroxylamine* $(\text{CH}^3)_2\text{CH.AzH.OH}$, dont le chlorhydrate crist. en prismes f. à 55° ; la base se sublime dans le vide en aig. soyeuses, hygroscopiques, f. à 87°, sol. dans l'alc. et H_2O . Elle réagit sur KCAzO en sol. alc. pour donner l'*isopropyl-oxy-urée* $\text{C}^3\text{H}_7\text{.Az(OH).CO.AzH}^2$, aig. incolores, f. à 106°, sol. dans H_2O et l'alc., ins. dans l'éther ; coloration bleue avec FeCl^3 . — La *n.-propyl-m.-nitroisoben-*

zaldoxime crist. en aig. jaunes f. à 65°, sol. dans l'alc. et l'éther, peu solubles dans C^6H^6 et la ligroïne. La *n*-propylhydroxylamine constitue des aig. blanches f. à 46°, sol. dans les dissolvants organiques, sauf la ligroïne; le *chlorhydrate* est déliquescent. La *n*-propylallyl-oxythio-urée $C^3H^7Az(OH).CS.AzHCN$ résulte de la combinaison de la propylhydroxylamine et de l'isocyanate d'allyle; aig. f. à 54°, donnant une coloration bleu verdâtre avec $FeCl^3$. — En chauffant la β -méthylhydroxylamine avec HCl concentré à 220°, l'auteur a obtenu AzH^3 , mais pas de méthylamine. Avec la β -éthylhydroxylamine et la benzylhydroxylamine, etc., les résultats sont analogues. Donc les hydroxylamines β -substituées sont décomposées par HCl , suivant l'équation



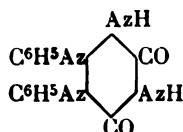
Sur l'action du brome sur les β -benzylhydroxylamines et sur la constitution des bis-nitroso-benzyles; Carl KJELLIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1969; 27.9.97). — L'auteur a repris quantitativement l'étude de l'action de l'eau de Br sur les benzylhydroxylamines (*Voy. Ibid.*, t. 30, p. 1896). Cette étude l'a conduit à admettre comme seule possible la formule $R.CH^2.Az \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} Az.CH^2.R$, attribuée par M. Behrend aux bis-nitrosobenzyles. P. FREUNDLER.

Combinaisons de l'hydrazine avec les sels de mercure; K. A. HOFMANN et E. C. MARBURG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2019; 27.9.97). — Les auteurs ont obtenu la combinaison $Az^2H^4.HgCl^2$, en mélangeant des solutions de $HgCl^2$ et d'hydrate d'hydrazine dans l'éther et l'alc. absolu. C'est une poudre crist. blanche qui se décompose à l'air humide. Elle est soluble dans les acides minéraux et se décompose lorsqu'on la chauffe. — Le composé $Az^2H^4.Hg^2Cl^2$ se prépare en agitant le précédent avec H^2O ou en pptant par l'acétate de Na , un mélange de sulfate d'hydrazine et de $HgCl^2$; ppté jaunâtre, peu stable, qui détone par la chaleur ou même par le choc, sol. dans HCl , AzO^3H et l'ac. acétique. Les alcalis le décomposent avec violence. Les auteurs attribuent à ce corps la constitution $HgCl.AzH-AzH.HgCl$. En mélangeant des sol. de nitrate mercurique et de nitrate d'hydrazine, on obtient un ppté gélatineux qui devient crist. et répond à la formule $Az^2H^4.Hg(AzO^2)^2$; il se dissout dans HCl et AzO^3H dilués et détone faiblement par la chaleur. — Enfin, le composé $Az^2H^4.Hg^2(AzO^2)^2$ a été préparé en faisant agir le nitrate d'hydrazine sur une sol. aq. de nitrate mer-

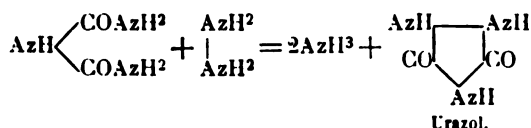
cureux; ppté blanc amorphe, stable en sol. azotique diluée; H^2O le décompose de même que la chaleur.

P. FREUNDLER.

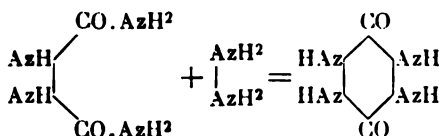
Action de l'hydrazodicarbonamide sur le sulfate d'hydrazine ;
A. PURGOTTI (*Rendiconti dei Lincei*, t. 4, p. 415; 20.6.97). — Pinner a préparé, par l'action de la phénylhydrazine sur l'urée, le phénylurazol, qui a été obtenu aussi par Skinner et Ruhemann au moyen du biuret et de la phénylhydrazine. — Pinner a préparé plus tard l'o.- et p.-tolylurazol et, en chauffant la phénylsemicarbazide à 160° , il a obtenu une base $\text{C}^7\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}$ et AzH^3 qu'il appelle la diphenylurazine



Depuis lors, Pelizzari a obtenu l'urazol simple par l'action de l'hydrazine sur le biuret :



L'auteur a étendu cette réaction à l'hydrazodicarbonamide et obtient par cette méthode une urazine isomère de celle de Pinner :



Il la nomme p.-urazine ou p.-dicétohexahydrotétrazine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — On mélange du sulfate d'hydrazine finement pulvérisé avec de l'hydrazodicarbonamide, et l'on chauffe à $210-215^\circ$. Il se dégage AzH^3 et H^2S . Le résidu est extrait par H^2O ; on obtient ainsi la nouvelle comb. sous forme de crist. monocliniques F. $266-267^\circ$ ($a : b : c = 1,159 : 1 : 2$), insolubles dans l'al. et peu sol. dans CH^3COOH à chaud. — L'urazine donne le poids moléculaire normal, est faiblement acide et donne une coloration rouge violette avec H^2SO^4 et HAzO^3 , rouge avec Fe^2Cl^6 ; elle réduit à froid une sol. de nitrate d'Ag ammoniacal, mais pas la sol. de Fehling. — La p.-urazine se comporte comme un acide monobasique et donne un sel d'Ag $\text{C}^3\text{O}^2\text{Az}^4\text{H}^3\text{Ag}$, peu sol. dans H^2O , sol dans AzH^3 .

G. F. JAUBERT.

Action de l'hydrazodicarbamide sur le sulfate d'hydrazine;
Attilio PURGOTTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 60). — A déjà
 paru dans les *Rendiconti dei Lincei*. G. F. JAUBERT.

**Sur les phénomènes d'isomérisie qui se présentent lorsqu'on
 fait agir les sels de diazonium sur l'éther acétylacétique:**
Carl KJELLIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1965; 27.9.97). — Le chlorure
 de diazobenzène réagit sur l'éther acétylacétique en présence
 d'acétate de Na, en donnant naissance au composé

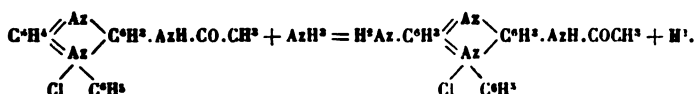


qui crist. en grands prismes, mais dont le pt. de f. varie de 40 à
 84° suivant les conditions dans lesquelles on opère (Züblin, *D.
 ch. G.*, t. 11, p. 1419). — L'auteur admet l'existence de 2 isomères
 qu'il n'a cependant pas pu séparer. — La combinaison analogue,
 obtenue avec le chlorure d'o.-diazotoluène, crist. dans l'alc. en
 aig. jaunes f. à 83°; si on laisse la masse fondue se refroidir
 lentement, on obtient une nouvelle modification, crist. en prismes
 f. à 63°. La 1^{re} se dissout dans 50 p. de ligroïne, et la 2^e dans 12 p.;
 celle-ci peut être transformée dans la 1^{re} lorsqu'on la dissout dans
 KOH alc., et qu'on la ppte par HCl. — Le produit de l'action du
 chlorure de diazobenzène sur l'éther acétylacétique f. à 83°; il ne
 présente pas de phénomène d'isomérisie. — Avec le bromure de
 trihalomono-1.3.5-diazobenzène, on obtient au contraire 2 modi-
 fications, fondant l'une vers 95-100° (aig. jaunes), l'autre à 121-
 123°. — Les composés suivants ne se présentent que sous une
 seule forme: m.-ClC⁶H⁴.Az².CH < $\begin{matrix} \text{COCH}^3 \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{matrix}$ prismes brunâtres f. à

70 à 80°, sol. dans la ligroïne; o.-AzO².C⁶H⁴.Az².CH < $\begin{matrix} \text{COCH}^3 \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{matrix}$
 (aiguilles dorées f. à 85-95°); o.-Br.C⁶H⁴.Az².CH < $\begin{matrix} \text{COCH}^3 \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{matrix}$
 (aiguilles jaunes f. à 65-70°); p.-AzO².C⁶H⁴.Az².CH < $\begin{matrix} \text{COCH}^3 \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{matrix}$
 (aiguilles jaunes f. à 123°, sol. dans l'alc.); o.-ClC⁶H⁴.Az².CH < $\begin{matrix} \text{AzO}^2 \\ \text{CH}^3 \end{matrix}$
 (paillettes orangées f. à 112° avec décomposition; sol. dans l'alc.).
 L'auteur discute la constitution de ces corps. P. FREUNDLER.

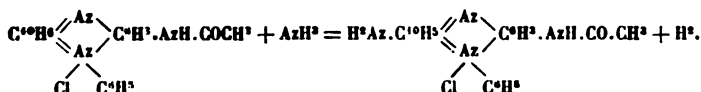
Transformation du phénylphénazonium en phénosafranine:
KEHRMANN et **SCHAPOSCHNIKOFF** (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1565.
 12.7.97). — Si l'on traite une sol. alcoolique d'un sel d'acétylphé-

safranine par de l'ammoniaque, la solution violette vire bientôt au rouge fuchsine avec formation d'acétylphénosafranine



En acidulant avec HCl et en faisant bouillir, le groupe acétyle est éliminé et il se forme du chlorhydrate de phénosafranine.

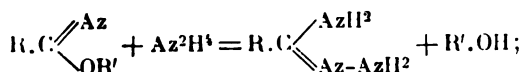
Les auteurs étendent cette réaction à l'isorosinduline de Nietzki et Otto et la transforment en naphthophénosafranine



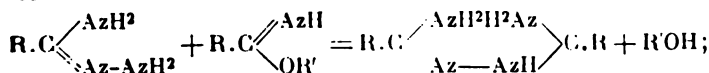
Le chlorhydrate de naphthophénosafranine $\text{C}^{20}\text{H}^{17}\text{Az}^4\text{Cl} + \text{H}^2\text{O}$ crist. en crist. verts, sol. dans l'eau en rouge avec fluorescence jaune, dans H^2SO^4 sol. en vert bleu passant au bleu, violet et rouge par dilution.

G. F. JAUBERT.

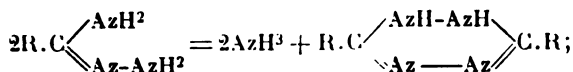
Sur l'action de l'hydrazine sur les imino-éthers; A. PINNER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1871; 27.9.97). — L'auteur passe en revue les différents produits de l'action de l'hydrazine sur les imido-éthers. Ces produits sont : 1° les *monohydrazines* :



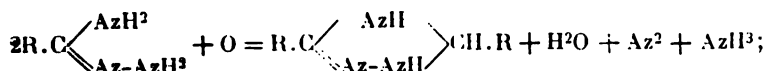
Les *dihydrazidines*, obtenues en présence d'un excès d'imino-éther :



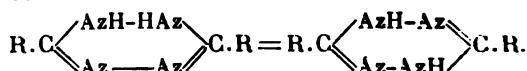
3° Les *dihydrotétrazines*, qui se forment, au contraire, en présence d'un excès d'hydrazine :



4° les *dihydrotriazols*, résultant de l'oxydation partielle des monohydrazidines déjà formées :



5° les *isodihydrotétrazines*, produits de transposition des dihydrotétrazines :



L'auteur décrit un certain nombre de composés appartenant à ces diverses classes :

Le *diphényldihydrotriazol* $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{AzH} \\ \diagdown \text{Az-AzH} \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$ obtenu dans l'action de 1,5 mol. sur 1 mol. de benzimino-éther, crist. en paillettes blanches, f. à 127°, sol. dans les dissolvants organiques ins. dans H^2O . Il possède des propriétés basiques. Le *chlorhydrate* $\text{C}^{14}\text{H}^{13}\text{Az}^3\text{HCl}$ et le *nitrate*, crist. en aig. sol. dans H^2O bouillante. Le *dérivé diacétylé* est en prismes f. à 93°. Chauffé avec HCl à 12 0/0 à 150°, le diphényldihydrotriazol se dédouble en ac. et aldéhyde benzoïque et en benzylidène-azine. — En chauffant le chlorhydrate de la p-tolénylhydrazidine avec un mélange d'acétate de Na et d'anhydride acétique on obtient l'*acétylméthyl-p-tolyltriazol* $\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{Az}(\text{COCH}^3) \\ \diagdown \text{Az-Az} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}^3$, sous forme de prismes incolores, f. à 112°, sol. dans l'alc. bouillant. La même p-tolénylhydrazidine s'unit à CH^2O , à chaud, en donnant la *diméthylène-tolénylhydrazidine* $\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{Az}=\text{CH}^2 \\ \diagdown \text{Az-Az}=\text{CH}^2 \end{array}$; aig. soyeuses, f. à 193°, sol. dans l'alc., insol. dans H^2O . — La β -*naphténylhydrazidine* $\text{C}^{10}\text{H}^7 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{AzH}^2 \\ \diagdown \text{Az-AzH}^2 \end{array}$ s'obtient en traitant l'éther naphtiminé (1,5 mol.) par l'hydrazine en sol. alc. (1 mol.); paillettes jaunâtres peu sol. dans H^2O , sol. dans les dissolvants organiques et les ac. F à 230° avec décomposition. Le *picrate* $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{Az}^3\text{O}^7$, crist. en aig. jaunes, f. à 202° sol. dans l'alc. et H^2O bouill. La *diméthylène- β -naphténylhydrazidine*, f. à 277° en se décomposant; la *benzylidène- β -naphténylhydrazidine* crist. en aig. jaunâtres, f. à 296°; son *picrate* est en aig. jaunes sol. dans l'alc.; le *dérivé cinnamylidinique* f. à 170° et son *picrate* à 180°, aig. jaunes peu sol. dans les dissolvants organiques. — Chauffée avec l'anhydride acétique, la monohydrazidine se transforme en *naphtoylhydrazide* $\text{C}^{10}\text{H}^7 \cdot \text{CO} \cdot \text{AzH} \cdot \text{AzH}^2$, aig. f. à 186°; tandis qu'en présence d'acétate de sodium, on obtient du *méthylacétyl- β -naphtyltriazol* $\text{C}^{10}\text{H}^7 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{Az} \cdot \text{COCH}^3 \\ \diagdown \text{Az-Az} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}^3$, aig. incolores f. à 135°. L'action de AzO^2Na sur une sol. aq. du chlorhydrate de la monohydrazidine, donne naissance au

β -naphtyltétrazol $C^{10}H^7.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH-Az \\ \parallel \\ \diagdown Az-Az \end{smallmatrix}$; prismes f. à 203° avec

décomposition, sol. dans les dissolvants organiques et les alcalis; le *sel ammoniacal* $C^{11}H^7Az^4.AzH^4$, crist. en paillettes incolores f. à 210° avec décomposition; celui de *Pb* ($C^{11}H^7Az^4.^3Pb$), est en tables sol. dans H^2O bouillante; le *sel d'Ag* constitue une poudre amorphe détonant à chaud. L'*éther méthylique* crist. dans l'alc. en aig. plates f. à 112° et l'*éther éthylique* en paillettes f. à 55°, sol. dans H^2O et les dissolvants organiques. La *dinaph-*

ténylhydrazidine $C^{10}H^7.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH^3H^3Az \\ \diagdown Az-Az \end{smallmatrix} C.C^{10}H^7$, se forme princi-

palement dans l'action de l'hydrazine (1 mol.) sur l'éther naph-
timino-éthylique (1,5 mol.), à froid; paillettes jaunes f. à 246° en
se décomposant et possédant des propriétés basiques faibles. —
Le *chlorhydrate* $C^{22}H^{18}Az^4.2HCl$ et l'*azotate* $C^{22}H^{18}Az^4.2AzO^3H$
(poudre blanche f. à 122° avec décomp.), sont dissociés par H^2O . —

La *benzényl-naphténylhydrazidine* $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH^3H^3Az \\ \diagdown Az-Az \end{smallmatrix} C.C^{10}H^7$,
s'obtient en mélangeant des solutions alcooliques d'éther benzimi-
no-éthylique et de naphténylhydrazidine; paillettes hexagonales se
décomposant à 217°, sol. dans les dissolvants organiques et les
acides minéraux en formant des sels. L'ac. acétique bouill. trans-
forme cette base en *phénylnaphtyltriazo* $C^6H^5.C \begin{smallmatrix} \diagup AzH \\ \diagdown Az-Az \end{smallmatrix} C.C^{10}H^7$
(prismes f. à 217°, sol. dans l'alcool).

L'auteur décrit encore les composés suivants préparés par des
procédés analogues: la *p-tolényl-β-naphténylhydrazidine* f. à 202°;
le *tolylnaphtyltriazo* correspondant, f. à 190°; le *dinaphtyltriazo*
(prismes f. à 222°; le *sel d'Ag* est crist. et renferme 1 mol. AzO^3H);
l'*acétyldinaphtyltriazo* (prismes f. à 187°, ins. dans H^2O). —
La *dinaphtyldihydrotétrazine* crist. en aig. orangées très oxy-
dables, f. à 246°; son *dérivé diacétylé* est en prismes incolores,
sol. dans l'alcool, f. à 210°; la *dinaphtyltétrazine* crist. en aig.
rouges sol. dans les dissolvants organiques; KOH alc. bouillante
la transforme en *β-naphtylidène-naphtoylhydrazide*



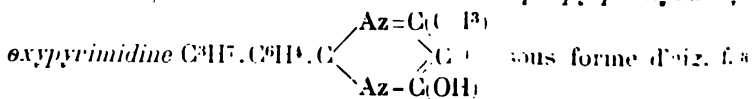
Le *dinaphtyldihydrotriazo* crist. en paillettes jaunes f. avec dé-
composition vers 240°, peu sol. dans la plupart des dissolvants;
son *dérivé diacétylé* f. à 138°. L'ac. acétique bouillant dédouble la
dihydrotétrazine en ac. β -naphtoique et *β-naphtylidène-azine* f. à
162°. — L'action de l'hydrazine sur l'éther phénacétimino-éthylique

donne surtout la *diphénylacéthhydrazidine* en paillettes f. à 153°, sol. dans l'alc.; le *chlorhydrate* est en aig. sol. dans H²O, f. vers 200°; l'*azotate* f. à 115° en se décomposant. Le *dibenzyl-triazol* crist. en paillettes f. à 147°, peu sol. dans l'éther et la ligroïne. Son *dérivé argentique* C¹⁶H¹⁴AgAz³ se décompose vers 170°. La *dibenzyl-dihydrotétrazine* crist. en aig. rouges f. à 160°; la *dibenzylisodihydrotétrazine*, obtenue en chauffant la précédente avec HCl à 25 0/0, f. à 162°; son *chlorhydrate* C¹⁶H¹⁶Az⁴.HCl est en grains crist.; le *nitrate* crist. dans H²O en prismes f. à 123° et le *dérivé diacétylé* en aig. f. à 93°, sol. dans l'alc.; la *diphénylacétylhydrazide* est en aig. f. à 231°. — La *dibenzyl-tétrazine* se présente sous forme de prismes f. à 174°, sol. dans les dissolvants organiques, sauf la ligroïne. — La *dioxybenzyl-dihydrotétrazine* C⁶H⁵.CHOH.C $\begin{smallmatrix} \diagup \text{AzH-AzH} \\ \diagdown \text{Az-Az} \end{smallmatrix}$.C.CHOH.C⁶H⁵ crist. en aig. jaunes f. à 193°; son *dérivé tétracétylé* f. à 203°. HCl la dédouble suivant l'équation

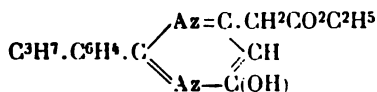


P. FREUNDLER.

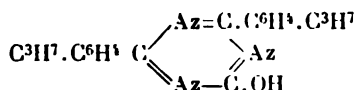
Sur les cuménylimino-éthers; Philipp FLATOW (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2006; 27.9.97). — Le *nitrile cuminique*, C⁹H¹¹.CAz, obtenu en traitant l'oxime de l'aldéhyde cuminique par l'anhydride acétique, bout à 299°. Il se transforme en chlorhydrate de l'*ether cuménylimino-éthylrique*, C⁹H¹¹.C $\begin{smallmatrix} \diagup \text{AzH} \\ \diagdown \text{OC}^2\text{H}^5 \end{smallmatrix}$, lorsqu'on abandonne sur SO⁴H², sa sol. dans l'alc. absolu saturée de gaz HCl; masse crist. f. à 98° avec décomposition, sol. dans l'alc., presque insol. dans l'éther et le benzène. L'éther lui-même n'a pas pu être isolé. — Le *chlorhydrate* de l'*ether cuménylimino-propylique*, crist. en aig. jaunâtres f. à 108° avec décomposition. En traitant ces sels par AzH³ alc., on obtient la *cuménylamidine* C⁹H¹¹.C $\begin{smallmatrix} \diagup \text{AzH} \\ \diagdown \text{AzH}^2 \end{smallmatrix}$, dont le chlorhydrate crist. en tables f. à 190°, sol. dans H²O, l'alc. et l'acétone; le *chloroplatinate* (C¹⁰H¹⁴Az².HCl).2PtCl⁶ est en paillettes jaunes f. à 210°, sol. dans l'alc. et le *picrate* en paillettes f. à 195°, sol. dans H²O bouillante et l'alc. — Le chlorhydrate de cuménylamidine réagit sur l'éther acétylacétique en présence de NaOH à 10 0/0 et d'alc. en donnant la *n-isopropylphénylméthyl-*



165°, sol. dans les acides, les alcalis et les dissolvants organiques sauf l'éther, ins. dans H²O. — La *p. isopropylphényldiméthylloxypyrimidine*, préparée d'une façon analogue, crist. en aig. soyeuses f. à 208°; la *p.-isopropylphényl-phényloxypyrimidine* f. à 227°; aig. sol. dans les ac. minéraux, les alcalis et l'alc. bouillant. — L'éther *p. isopropylphényl-oxypyrimidine acétique*



résulte de la condensation de la cuménylamidine avec l'éther acétone-dicarbonique; aig. soyeuses, f. à 128°, sol. dans l'alc. — L'ac. *p. isopropylphényl-oxypyrimidinecarbonique* (préparé avec l'éther oxalacétique), crist. en paillettes f. à 266° avec décomposition, sol. dans l'alc. et l'ac. acétique. — La *di-p.-isopropylphényl-oxycyanidine*



obtenue en faisant agir COCl² sur l'amidine en présence de toluène, crist. dans l'alc. en paillettes blanches, f. à 253°, sol. dans l'alc. bouillant, insol. dans les autres dissolvants organiques et H²O. — La *di-p.-isopropylphénylméthylecyanidine* s'obtient en traitant l'amidine par l'anhydride acétique en présence d'acétate de Na, à chaud. Aig. f. à 68°, insol. dans H²O, sol. dans l'alc., l'éther et C⁶H⁶.
P. FREUNDLER.

Sur l'action de l'hydrogène sur les éthers cuménylimino-éthylques; J. COLMAN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2010; 27.9.97). — L'hydrazine réagit sur les cuménylimino-éthers en présence de K²CO³ en donnant de la *cuménylhydrazidine* C⁹H⁷.C⁶H⁴.C $\begin{array}{l} \diagup \text{AzH}^2 \\ \diagdown \text{Az} \end{array}$ que l'on

transforme en *p.-isopropylphényltétrazol* C⁹H⁷.C⁶H⁴.C $\begin{array}{l} \diagup \text{AzH}-\text{Az} \\ \diagdown \text{Az}-\text{Az} \end{array}$

au moyen du nitrite de sodium; aig. f. à 189°, sol. dans l'alc., H²O bouill. et les alcalis. — Le sel ammoniacal crist. en lamelles, celui de Ba (C⁹H¹¹Az⁴)²Ba + 3H²O, en tables incolores. L'éther *méthylque* crist. dans l'alc. en lamelles f. à 120-122°, sol. dans l'alc. — Dans la réaction mentionnée plus haut, il se forme également de la *dicuménylhydrazidine* C⁹H¹¹.C $\begin{array}{l} \diagup \text{AzH}^2 \\ \diagdown \text{Az} \end{array}$ H².Az $\begin{array}{l} \diagup \text{C}.\text{C}^9\text{H}^{11} \\ \diagdown \text{C}.\text{C}^9\text{H}^{11} \end{array}$

Sur les combinaisons azimidées, azinitrosées, oxazinitrosées et nitrosazimidées ; C. WILLGERODT (*prakt. Ch.*, t. 55, p. 375-398 ; 17.5.97). — Article de théorie et de nomenclature, trop long pour pouvoir être résumé.

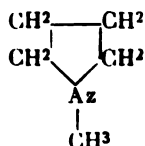
L. BO

Sur le pentaphénylbiquanide ; C. SCHALL (*Jou Ch.*, t. 55, p. 416 ; 17.5.9). — Ce produit prend naissance dans la désulfuration de la sulfocarbanilide, F. 1

L. BO

Sur la N.-méthylpyrrolidine ; G. CIAMICIAN et al. (*ch. G.*, t. 30, p. 1789 ; 26.7.97). — La pyrrolidine est constituée par plusieurs auteurs, la partie constituante d'un grand nombre de substances végétales, les auteurs en ont entrepris l'étude.

La N.-méthylpyrrolidine



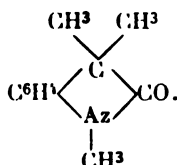
a été préparée par le procédé de Ciamician et Magnan à partir du N.-méthylpyrrol ou de la N.-méthylpyrroline.

L'acide carboxylique de la N.-méthylpyrrolidine a été préparé avec l'hygrine de Liebermann et Cybulski :

Chloraurate de la N.-méthylpyrrolidine. $C^8H^9AzHAuCl^4$, cristaux jaunâtres F. 190-191°. — Chlorhydrate de N.-méthylpyrrolidine, masse crist. blanche. — Picrate $C^8H^{11}AzC^6H^3Az^3O^7$, aig. jaunes F. 218°.

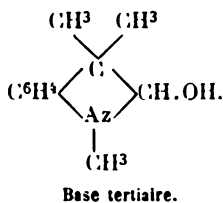
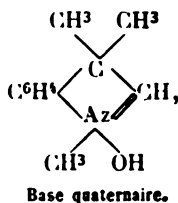
G. F. JAUBERT.

Constitution de la triméthoxyindoline (triméthylindolinol);
A. PICCININI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 473; 10.6.97). — Brunner a obtenu, par condensation de la méthylphénylhydrazone de l'isobutyraldéhyde au moyen du chlorure de Zn, une base $C^{11}H^{15}AzO$ qui, par oxydation, donne la triméthylindolinone

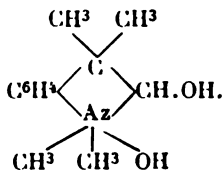


Ciamician et Piccinini ont obtenu cette même base oxygénée par oxydation de la triméthylidihydroquinoléine et l'ont transformée par réduction dans la base de Brunner.

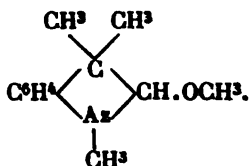
Le présent travail doit servir à démontrer si la formule de cette base contient un azote quaternaire ou tertiaire :



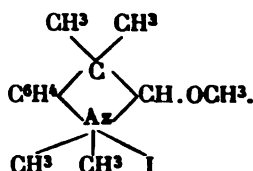
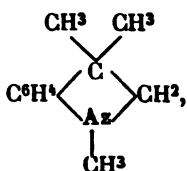
Les auteurs penchent pour la formule base tertiaire, car cette base additionne déjà à froid l'iodure de méthyle avec formation d'un iodométhylate qui donne facilement la base ammonium suivante :



Si l'on chauffe cette base ammonium avec KOH, il se forme comb. oxyméthylée



Cette constitution est démontrée par les faits suivants : 1° la b oxyméthylée, sous l'action de HI à 230°, donne de la triméthyl doline ; 2° sous l'action de CH_3I , elle donne un produit d'addi



PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La (1°)-méthyl-(3,3)-diméthyl-(2)-ox doline se présente sous forme de crist. F. 97-98°, additions 1 mol. de CH_3I pour donner l'iodométhylate $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{OH.AzCH}_2\text{I}$ petits prismes qui, traités par KOH, donnent la Pr-(1°)-méthyl-(3 diméthyl-(2)-oxyméthylindoline, substance fortement basique. Picrate F. 230°. — Chloroplatinate F. 209-260°. — Traitée par cette base se transforme en triméthylindoline F. 184-185°, d l'iodométhylate F. 184-185°. — Cet iodométhylate, traité par l' drate d'argent, donne un hydrate fortement basique.

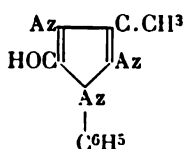
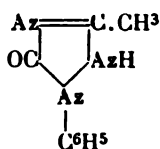
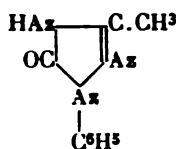
G. F. JAUBERT.

Sur les dérivés du pyrazol ; L. BALBIANO (*Gazz. chim. i. t.* 27, I, p. 415 ; 10.6.97). — Réponse à l'article de Claisen : *U tribution à l'étude de la série du pyrazol.* — Polémique ne cou nant pas de faits nouveaux.

G. F. JAUBERT.

Constitution des pyrodiazolones ; A. ANDREOCCHI (*Rendic dei Lincei*, t. 1, p. 378 ; 5.6.97). — La phénylméthylpyrodiazol prend naissance par l'action de la phénylhydrazine sur l'acétyl

thane et peut être représentée par les trois formules



L'auteur adopte le premier de ces schémas et se base pour cela sur les travaux de Clève et Joung, ainsi que sur les propriétés des acides pyrodiazolonecarboniques.

G. F. JAUBERT.

Constitution de l'acide camphorique ; Luigi BALBIANO (*Rendiconti dei Lincei*, 1897, t. 2, p. 3 ; 4.7.97). — Le présent travail ne s'occupe, au point de vue expérimental, que de l'acide $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^5$, qui prend naissance par oxydation de l'acide camphorique.

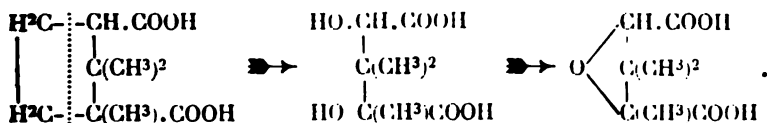
Si l'on traite cet ac. par l'anhydride acétique, il se forme un anhydride amorphe $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$, qui se transforme, sous l'influence de la β -naphtylamine, en donnant l'ac. naphtylaminoïque $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O} \begin{smallmatrix} \text{COAzHC}^{10}\text{H}^7 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$, feuillets blancs F. 178°.

HCl à 130-140° n'attaque pas l'ac. $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^5$, mais HBr le transforme nettement à la même température en CO et ac. triméthylsuccinique. — CAzH n'est pas additionné par le nouvel acide et PCl^5 n'agit presque pas et en donnant seulement une petite quant. d'ac. triméthylsuccinique. — L'auteur admet que 4 at. d'O sont absorbés dans les carboxyles et que le cinquième ne forme ni un carbonyle, ni une lactone, ni un hydroxyle, mais un O d'un groupe alcoyloxy. — Des 5 formules possibles pour l'ac. $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^5$, il y en a 3 seulement qui expliquent la facile transformation en ac. triméthylsuccinique, et de ces 3 une seule répond aux exigences de la règle d'Ossian Aschan :

1° Les conditions qui amènent l'activité optique du camphre dépendent des atomes de carbone du noyau ;

2° L'acide camphorique contient, en raison de l'asymétrie de sa molécule, deux atomes de carbone asymétriques.

L'auteur admet la formule de Bredt pour l'ac. camphorique et déduit son acide $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^5$ de la manière suivante :



Action de l'acide azoteux sur l'oxime camphor
ANGELI (*Rendiconti dei Lincei*, 1897, t. 2, p. 2)
L'auteur répond aux critiques formulées par Tiem concernant la constitution du pernitrosocamphre et de — L'auteur n'admet pas que le pernitrosocamphre : phénylnitramine, car les nitramines agissent sur le en se transformant en combinaison méthylée et en l'azote. — Le pernitrosocamphre, ne réagissant pas méthane, n'est pas une nitramine. G. F.

Sur l'action biologique de la cotarnine ; Pio M
nali chim. Farm., t. 25, p. 241 ; juin 1897). — La c différence de l'hydrastinine que par le remplacemei OCH^3 et devrait produire des effets analogues à ceux nière base. — Gottschalk a trouvé dernièrement qu est un calmant dans les affections cardiaques, et c lancé dans le commerce sous le nom de *stypticine*. cherché si l'action calmante de la stypticine provient voir vaso-constricteur et conclut, d'après de nombr des grenouilles et des cobayes, que : 1° la sty d'abord une excitation du système nerveux central, p lysie ; 2° la mort arrive par paralysie des fonction (des effets analogues sont provoqués par la subst

sur l'alcaloïde dextrogyre, il se forme deux comb. $C^8H^{15}AzO$ et C^7H^9AzO . La première est dextrogyre et donne un chlorhydrate $C^8H^{15}AzOHCl + H^2O$ F. 233-235°, un picrate F. environ 100°, un chloroplatinate $(C^8H^{15}AzOHCl)_2PtCl_4$ F. 202-203° et un chloraurate $C^8H^{15}AzO.HCl.AuCl_3$ F. 170°. — La base $C^8H^{15}AzO$ n'est que difficilement attaquée par les oxydants faibles; les oxydants énergiques, par contre, la détruisent entièrement.

La nature racémique de l'alcaloïde inactif $C^{15}H^{34}Az^2O$ a été récemment démontrée par Davis; son chlorhydrate



est inactif et fond à 250-252°. — Le Br transforme l'alcaloïde en un tétrabromure F. 131-132° qui, par ébullition avec de l'alcool, se transforme en $C^8H^{15}AzO.HBr$ F. 224°. — D'après l'auteur, l'alcaloïde dextrogyre contiendrait deux noyaux carbonés réunis, en C^8 et C^7 .

G. F. JAUBERT.

Constitution de la curcumine; CIAMICIAN et SILBER (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 561; 12.7.97). — La curcumine qui a servi aux auteurs a été purifiée par des crist. répétées et alternatives, dans le benzène et l'ac. méthylique. — La curcumine crist. dans ce dernier solvant, soit en gros prismes orangés, soit en petites aig. d'un rouge vif F. 183° (Jackson et Menke ont trouvé F. 178°). — Jackson et Menke ont attribué à la curcumine la formule et sur $C^{14}H^{14}O^4$; les auteurs, se basant sur de nouvelles analyses et sur la détermination du nombre des groupes OCH^3 (d'après Zeisel), arrivent à une conclusion différente et admettent la formule $C^{21}H^{30}O^6$, soit $C^{19}H^{14}(O^4)(OCH^3)^2$. — La curcumine, sous l'influence de l'anhydride acétique, se transforme en diacétyleurcumine $C^{19}H^{12}O^2(OCH^3)^2(O.COCH^3)^2$, petites aig. jaunes F. 170-171°. Il se forme en même temps un produit résineux qui ne contient pas de dérivé monoacétylé. — Sous l'action de $CHI^3 + KOH$, à la température du B.-M., il se forme un dérivé diméthylé, la diméthyleurcumine, aig. jaune d'or crist. dans l'alcool méthylique F. 135°. — La curcumine réagit aussi avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine. L'oxime obtenue fond à 178° et possède la formule $C^{21}H^{19}AzO^2$.

G. F. JAUBERT.

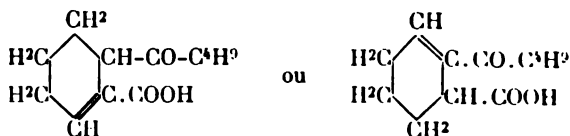
Analyse de l'essence de citron; A. SOLDAINI et E. BERTÉ (*Boll. Chim. Farm.*, 1897; 15.3.97). — La première partie du travail des auteurs a déjà été décrite dans le *Bulletin*. — Le nou-

veau travail montre que, par la méthode préconisée par les auteurs, on peut *toujours* déceler une falsification, mais qu'il est quelquefois difficile de déterminer sa grandeur. — La quantité de citral n'a pu être déterminée qu'approximativement. — Les auteurs préconisent donc, pour déterminer la valeur marchande d'une essence de citron, de séparer cette dernière en différentes portions au moyen de la distillation fractionnée et de déterminer le pouvoir rotatoire de chacune de ces portions. — Quant à l'estimation du citral, elle ne sera nécessaire que si l'essence doit servir à la prép. de ce dernier ou si l'on tient à avoir une essence à parfum violent.

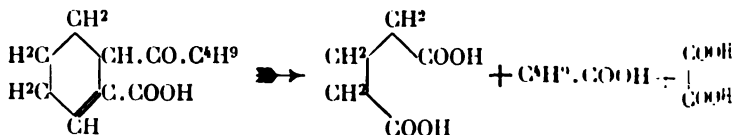
G. F. JAUBERT.

Constitution de l'essence de céleri; G. CIAMICIAN et P. SILBER (*D. ch., G.*, t. 30, p. 1419; 28.6.97). — L'essence de céleri du commerce contient, à côté de grandes quantités de terpènes, une petite quantité seulement de principes aromatiques. — Les auteurs n'ont examiné que les portions d'essence à point d'ébullition élevé, ainsi que le résidu de cette distillation (voir publication antérieure).

Les auteurs ont isolé l'acide sédanonique



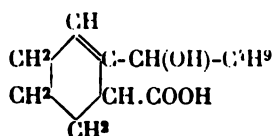
ils lui attribuent l'une des formules ci-dessus. Cet ac. n'est pas attaqué par H^2SO_4 dil. en tube scellé; mais, par réduction avec Na, il additionne 4H en donnant un oxyacide $\text{C}^4\text{H}_9\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}^6\text{H}_{10}\cdot\text{COOH}$. L'ac. sédanonique n'est pas attaqué par le permanganate, mais une oxydation énergique le transforme d'après l'équation



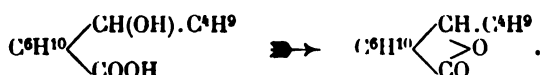
On obtient donc : de l'ac. valérianique normal, de l'ac. glutarique normal et de l'ac. oxalique. L'acide sédanonique est donc l'ac. *o.-valéryl-Δ-tétrahydrobenzoïque*.

L'ac. sédanonique possédant la formule brute $\text{C}^{12}\text{H}^{20}\text{O}_3$ et l'ac.

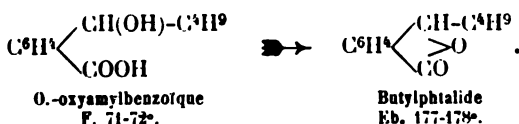
sédanonique $C^{12}H^{16}O^3$, les auteurs admettent que le premier est l'alcool du second et répond à la formule



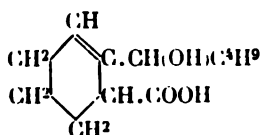
En effet, l'ac. sédanolique et l'ac. sédanonique donnent tous deux, par réduction, le même oxyacide crist. en longues aig. F. 131° se transformant avec facilité en olide



Cet acide est donc l'ac. *o*-oxy-*amyl*-hexahydrobenzoïque (2'-pentylolcyclohexaneméthylolique). L'anhydride de cet acide possède aussi le parfum caractéristique du céleri et de la sédanolide. — Par oxydation, l'ac. sédanolique se transforme en acides valériannique, glutarique, succinique et oxalique. — Une oxydation ménagée entraîne la formation d'ac. *o*-oxyamylbenzoïque, dont l'anhydride est la *butylphthalide*

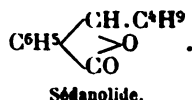
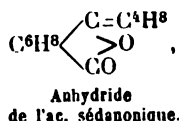


La butylphthalide possède aussi le parfum de la sédanolide (céleri). Les auteurs déduisent de ces différentes considérations la formule suivante pour l'ac. sédanolique :



L'acide sédanonique ne peut être extrait de l'essence de céleri par les alcalis étendus et froids ; il est donc probable qu'il existe dans cette essence sous forme d'anhydride. — L'acide sédanonique, sous l'action du chlorure d'acétyle, donne un dérivé acétylé, insoluble dans les alcalis et possédant le parfum du céleri.

Les auteurs concluent de leur travail que le parfum du céleri est formé par les corps suivants :



Les auteurs ont encore préparé la butylphthalide et son produit de réduction, ainsi que l'isopropylidènephthalide et son produit de réduction. Tous ces dérivés possèdent le parfum du céleri.

G. F. JAUBERT.

Constitution de l'acide sédanonique ; CIAMICIAN et SILBER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1424 ; 28.6.97). — Réduction au moyen de Na et formation d'oxyacide (o.-oxyamylhexahydrobenzoïque-2'-pentylolcyclohexanéméthylolique). On dissout 6 gr. d'ac. sédanonique dans 600 cc. d'alcool et on sature avec Na. — Le sel sodique formé est dissous dans H²O et décomposé par H²SO⁴, puis on extrait à l'éther. — On obtient ainsi une masse soyeuse F. 120°, soluble dans l'éther, le benzène, l'éther acétique, les alcalis. — Elle résiste à l'action d'une sol. de KMnO⁴ à 2 0/0. — Ce produit est identique à celui que l'on obtient dans la réduction de l'ac. sédanolique ; il se transforme facilement en hexahydrobutylphthalide



Oxydation par KMnO⁴. — 4 gr. d'ac. sédanonique, dissous dans 100 cc. d'eau alcaline, décolorent 650 c. de KMnO⁴ à 2 0/0. — Il se forme de l'ac. valériannique normal, de l'ac. glutarique normal et de l'ac. oxalique.

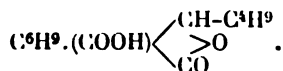
G. F. JAUBERT.

Sur l'acide sédanolique et la sédanolide ; CIAMICIAN et SILBER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1427 ; 28.6.97). — 1. *Réduction par Na.* — Il se forme dans cette réaction l'acide o.-oxyamylhexahydrobenzoïque (voir plus haut).

II. *Oxydation par KMnO⁴.* — Il se forme l'acide o.-oxyamylbenzoïque qui, en présence de H²SO⁴, se transforme en butylphthalide. — L'ac. o.-oxyamylbenzoïque crist. dans l'éther en aiguilles F. 71-72°, solubles dans l'éther, le benzène, l'éther acétique, insol. dans l'éther de pétrole. — *Sel d'Ag* C¹²H¹⁵AgO³, précipité blanc. — La butylphthalide est un liquide épais bouillant à

177-178°. En sol. diluée, elle possède le parfum caractéristique du céleri. Les auteurs examinent encore les produits de scission de l'ac. sédanolique.

III. *Action de KCy sur la sédanolide.* — Il se forme dans cette réaction un nitrile, puis, par saponification, l'ac. hydrosédanolide carbonique



On traite 5 gr. de sédanolide par 2 gr. de KCy dans 100 cc. d'alcool, puis on saponifie le nitrile et on obtient l'acide ci-dessus.
— *Sel d'Ag* $C^{13}H^{19}AgO^4$, précipité blanc. G. F. JAUBERT.

La cryoscopie et l'analyse du lait; E. CARLINFANTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, I, p. 460; 10.7.97). — L'auteur a déterminé, au moyen d'un thermomètre de Beckmann, le point de congélation de toute une série d'échantillons de laits, provenant de divers animaux, frais ou après 48 heures, purs ou dilués avec H^2O . Le point de congélation s'est trouvé constamment entre $-0^{\circ},55$, $-0^{\circ},59$, et l'auteur estime que tout lait se congelant à $-0,59^{\circ}$ doit être considéré comme marchand. — Si l'on ajoute de l'eau au lait, le point de congélation s'élève de $0^{\circ},05-0,065$ pour 10 0/0 d'eau ajoutée. — L'auteur propose ce procédé pour déceler les falsifications.

G. F. JAUBERT.

Action physiologique de l'aldéhyde salicylique, de son oxime et de l'acétoxime; Orazio MODICA (*Annali Chim. Farm.*, t. 26, p. 289; juillet 1897). — L'auteur a examiné l'action physiologique de l'aldéhyde salicylique et de son oxime sur les grenouilles et les chiens. L'aldéhyde salicylique amène, en général, des phénomènes de paralysie, tandis que son oxime amène tout d'abord des phénomènes d'excitation nerveuse intense, puis, à de très fortes doses seulement, la paralysie. — Ces observations sont en accord complet avec les travaux de Curci sur le rôle physiologique du groupe $=Az.OH$. — Par contre, les essais avec l'acétoxime sont en désaccord avec les observations de Curci. L'auteur a observé, en effet, que les animaux qui ont ingéré de l'acétoxime ont une urine qui contient une forte proportion d'acétone. Il admet donc que, dans l'acétoxime, ce n'est pas le groupe oxime qui réagit physiologiquement, mais l'acétone qui se forme par dédoublement.

G. F. JAUBERT.

Sur le phénylglycocolle et l'acide phénylglycocolle-o-carbonique et leurs destinées dans l'organisme animal ; J.-E. THÉSEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 23). — 1° L'acide phénylglycocolle-o-carbonique peut être transformé en indoxylsulfate de potassium par fusion avec la potasse. 10 grammes d'acide commercial sont chauffés pendant quelques minutes à 260-270° au creuset d'argent avec 25 gr. de potasse caustique et quelques centimètres cubes d'eau, et l'on ajoute à la solution aqueuse de la masse fondue 20 gr. de pyrosulfate de potassium en portions successives. On maintient à 40° pendant 2 heures, on ajoute de l'alcool, on filtre pour séparer l'indigo qui s'est déposé, et l'on traite le filtrat par un courant d'acide carbonique. La solution, filtrée sur du noir animal, puis évaporée au B.-M., fournit l'indoxylsulfate brut sous la forme d'un sirop brunâtre, dont la purification, par dissolution dans l'alcool, est longue et difficile. Les rendements sont médiocres. Le pyrosulfate doit être exempt de sulfate ou du bisulfate ; l'opération échoue d'ailleurs souvent. — L'acide phénylglycocolle-o-carbonique peut être transformé aussi en indoxylbenzyle en fondant 10 gr. d'acide avec 40 gr. de potasse et en agitant la solution aqueuse de la masse pendant une demi-heure avec 12 cc. de chlorure de benzyle. C'est une poudre crist. jaune, fusible à 166°, insoluble dans l'eau, très facilement soluble dans l'alcool et l'éther. — La transformation de l'acide phénylglycocolle-o-carbonique en indoxylsulfate ne se produit, après ingestion du corps, ni chez le chien, ni chez le lapin. Les acides sulfo-conjugués de l'urine ne sont pas augmentés. L'acide qui n'est nullement toxique à la dose de 2 à 4 gr. passe en nature dans l'urine.

2° Le phénylglycocolle, fondu avec la potasse, fournit moins d'indoxyle que l'acide phénylglycocolle-carbonique ; en présence de l'eau, il se forme de l'indigo. Le phénylglycocolle tue le lapin en quelques heures à la dose de 0^{gr},5 ; il est également toxique pour le chien à la dose de 1 gr. Ni l'indican, ni les acides sulfo-conjugués ne sont augmentés dans l'urine. E. LAMBLING.

Sur la teneur en iode de quelques espèces d'algues ; ESCHLE (*Zeit. ph. Ch.*, t. 23, p. 30). — L'action curative attribuée aux préparations de *fucus vesiculosus* dans le traitement du goître et de l'obésité, rapprochée des recherches de Baumann sur l'iodothyriane, rendait probable l'existence de combinaisons organiques de l'iode dans les végétaux. L'auteur a trouvé dans le *fucus vesiculosus* desséché 0,02 0/0 d'iode (calculé en IK), presque exclusivement représenté par une matière organique soluble dans

l'eau et l'alcool, mais que l'alcool n'enlève qu'en très petite quantité à la plante sèche. *Laminaria digitalis* a fourni en moyenne pour l'écorce 0,59 0/0 et pour le bois 0,19 0/0 d'iode en combinaison organique.

E. LAMBLING.

Sur la graisse des kystes dermoïdes de l'ovaire ; E. LUDWIG (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 38). — Du contenu de plus de soixante kystes dermoïdes, l'auteur a pu isoler, par saponification de la graisse du kyste, de l'alcool cétylique solide et une graisse liquide, très analogue à la cholestérine (voir le travail suivant de R. Von Zeynek).

E. LAMBLING.

Sur la graisse des kystes dermoïdes ; R. von ZEYNEK (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 40). — Le contenu kystique, fondu au B.-M., puis filtré dans l'étuve, fournit une graisse fondant à 34-39°, se solidifiant à 20-25°, et contenant (pour l'un des échantillons analysés) 79,06 0/0 de carbone et 11,59 0/0 d'hydrogène. L'indice de Reichert était de 2,9, celui de Kottstorfer de 158 en moyenne, celui de Hübl (iode) de 71,2 et 74,9. Saponifiée par la sonde alcoolique, la graisse a fourni, à côté de traces d'acides formique et butyrique, les acides oléique, stéarique, palmitique, myristique et de petites quantités d'acide arachique. La solution aqueuse des savons alcalins contenait en outre de la glycérine. Agité avec de l'éther, le produit de la saponification a abandonné à ce véhicule de la cholestérine, un alcool fondant à 69-71° et qui était probablement de l'alcool cétylique impur, enfin un liquide donnant les réactions de la cholestérine, mais ne fournissant, à la distillation fractionnée, aucun individu chimique défini.

E. LAMBLING.

Sur la formation des nucléines dans l'organisme des mammifères (1) ; R. BURIAN et H. SCHUR (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 55). — Après avoir exposé les raisons pour lesquelles on admet généralement que les nucléines de l'organisme ne proviennent pas, ou du moins ne sauraient provenir exclusivement des nucléines alimentaires, les auteurs rappellent que Kossel et Neumann n'ont obtenu, par dédoublement hydrolytique de l'acide nucléinique du thymus, que des bases (adénine, guanine, cytosine) et de l'acide thyminique. Cet acide lui-même représente la copule azotée et phosphorée de l'acide nucléinique vrai. On sera donc, dans une certaine mesure, renseigné sur la synthèse des nucléines dans l'organisme, lorsqu'on connaîtra le mode de formation et les destinées des bases xanthiques et de l'acide thyminique. Les auteurs

se sont donc posés cette première question : Les bases xanthiques peuvent-elles prendre naissance dans l'organisme et peuvent-elles servir à l'édification de la molécule de la nucléine ?

Le lait de vache est très pauvre en bases xanthiques ; un litre n'en contient que 0^{gr},0011 à 0^{gr},0061 (exprimés en azote). Cet aliment ne peut donc contribuer que faiblement à l'édification, sans doute assez active, des nucléines dans un organisme en voie de développement. On dose donc les bases xanthiques contenues dans l'organisme d'un lapin nouveau-né d'un poids de 16^{gr},7. On en trouve 0^{gr},0274 (en azote), tandis qu'un lapin de la même portée, pesant au moment de la naissance 47 gr. et après 18 jours de tétée 204 gr., en a fourni 0^{gr},1215. Le dosage a été effectué d'après la méthode de Kossel (*Zeit. phys. Ch.*, t. 6, p. 422), celle de Kruger et Wülf étant défectueuse. Une deuxième expérience a donné des résultats analogues. Si l'on admet que le lait de la lapine n'est pas plus riche en bases xanthiques que celui de la vache, on voit que l'animal aurait dû consommer 20 litres de lait pour trouver dans sa nourriture le surplus de bases xanthiques révélé par l'analyse. Il est donc vraisemblable que les matériaux nécessaires à la formation de ces bases ont été fournis par l'organisme lui-même. Une deuxième série d'expériences faites sur des chiens, avec analyse simultanée du lait de la mère, a conduit aux mêmes conclusions. L'accroissement du phosphore nucléinique a été proportionnel à celui des bases xanthiques.

E. LAMBLING.

Sur la « thrombosine » de Lilienfeld ; C.-D. CRAMER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 74). — D'après Lilienfeld, le fibrinogène engendre au moment de la coagulation une nouvelle substance, la *thrombosine*, laquelle fournit, par sa combinaison avec la chaux, la fibrine typique. Cette thrombosine peut être séparée des solutions de fibrinogène pur au moyen de l'acide acétique et dissoute dans une solution étendue de carbonate de sodium. Par l'analyse élémentaire et la comparaison des pouvoirs rotatoires, l'auteur démontre que la thrombosine et le fibrinogène sont une seule et même substance.

E. LAMBLING.

Contribution à l'étude de l'acide cynurénique ; Achille CAPALDI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 87). — La nature aromatique de l'acide cynurénique pouvait faire supposer que ce composé provient, comme tant d'autres substances aromatiques de l'urine, de la décomposition bactérienne des albumines dans l'intestin. Par une série d'expériences, l'auteur montre que cet acide ne prend nais-

sance, ni *in vitro*, ni dans l'intestin du chien, sous les influences précitées.

E. LAMBLING.

Un procédé de dosage de l'acide cynurénique ; Achille CAPALDI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 92). — Après avoir exposé les diverses méthodes de dosage de l'acide cynurénique, l'auteur compare celle de Schmiedeberg-Schultzen avec celle de Jaffé. Sur 100 parties d'acide ajoutées à l'urine, on en retrouve par la première méthode de 94 à 95 0/0 et par la seconde de 95,4 à 107 0/0. Mais l'acide pesé est fortement coloré. La méthode proposée par l'auteur donne au contraire un acide blanc et pur. L'urine est mêlée avec 50 0/0 d'une solution barytique contenant 10 0/0 de chlorure de baryum et 5 0/0 d'ammoniaque. Le filtrat est évaporé jusqu'au tiers du volume d'urine employé, puis traité par 4 0/0 d'acide chlorhydrique concentré. Après 16 à 24 heures, on filtre, on lave le ppté avec de l'acide chlorhydrique à 1 0/0, on le fait tomber dans un vase de Bohême où il est dissous dans de l'ammoniaque. On chauffe cette dissolution au B.-M. jusqu'à disparition de l'ammoniaque libre, on filtre et on ajoute derechef 4 0/0 d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité blanc qui s'est formé est recueilli après six heures sur un filtre taré, lavé avec de l'acide chlorhydrique à 1 0/0, puis deux fois avec de l'eau. On dessèche à 100° et on pèse.

E. LAMBLING.

Sur l'acide désoxycholalique ; E. VAHLEN (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 99). — L'auteur a extrait de la bile de bœuf putréfiée un acide voisin de l'acide cholalique et de l'acide choléique, mais néanmoins différent ; cet acide fond à 145°. Par réduction de l'acide cholalique, on obtient un acide présentant le même point de fusion et donnant le même sel barytique que l'acide de la bile putréfiée (communication préliminaire).

E. LAMBLING.

Contribution à la physiologie de la phosphorescence ; Fr. KUTSCHER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 109). — La phosphorescence du bois pourri a été successivement expliquée par des procès purement chimiques ou par la végétation de champignons spéciaux [Ludwig, Ueber die Phosphorescens der Pilze u. d. Holzes. (*Inaug. Diss.*, 1884)]. L'auteur a étudié du bois de sapin phosphorescent, à la surface duquel on n'apercevait à l'œil nu aucune végétation, mais dont les fentes étaient tapissées d'un épais gazon mycélien. Cet enduit, détaché du bois, continua de luire. Le cham-

tièrement précipitable par le sulfate ammonique ammoniacale, mais non précipitée par le sel marin, l' le sulfate de cuivre ou le sulfate de protamine (du s geon). Cette dernière réaction sépare nettement l'a question des protalbumoses, lesquelles sont encore p la protamine à une concentration inférieure à 1 p. que les solutions de deutéro-albumoses ne sont pas tr réactions toutefois séparent ce composé des albumos Le ferrocyanure acétique ne le précipite pas, et le un précipité facilement soluble dans un excès de ré velle deutéro-albumose précipite la globuline dans sang du cheval, la vitelline, la myosine et la syntoni de leurs solutions dans le carbonate de sodium étén albumine et l'ovalbumine ne sont pas précipitées. La et le mélange d'albumose que constitue la peptone c sentent la même réaction, que l'auteur explique en : l'albumose déplace la soude combinée aux globuline pite combinée à ces dernières. Ce précipité se cou une globuline. Les albumoses précipitent de même alcalines d'acide nucléinique (du thymus). E.

L'antagonisme des agents accélérateurs et ret
la coagulation du sang et l'immunité vis à vis de
K. SPIRO et A. ELLINGER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 2
L'injection de « peptone » (d'albumoses, en réalité)
sangues dans le sang retarde la coagulation, parce

(1 cc. d'acide normal contre 2,5 gr. de peptone de Witte, chez un chien de 5,9 kilogr.), d'acide gummique ou d'antipeptone. Ces substances annulent l'action des injections de peptone (de Witte), qu'elles soient introduites avant, pendant ou après cette dernière. Cette action se produit, notamment pour l'acide chlorhydrique, même lorsque l'injection d'acide est suivie immédiatement de l'injection d'une quantité correspondante de carbonate de sodium.

On sait que, lorsqu'après une injection de peptone, l'aptitude à la coagulation a reparu au bout d'un certain temps, une nouvelle injection ne supprime plus cette aptitude. L'animal est immunisé contre l'injection de peptone. Ni la discussion des diverses théories de l'immunité, ni les expériences des auteurs sur ce point ne se prêtent à un extrait. Voici quelles sont les conclusions du mémoire. L'injection de peptone provoque la formation de substances retardatrices qui prennent naissance, en totalité ou en très grande partie, dans le foie ; car, après l'extirpation du foie chez les oies, l'injection d'albumose est sans action sur la coagulation du sang. Ces agents retardateurs sont amenés au sang par les voies lymphatiques, car une fistule lymphatique les élimine rapidement et, à l'état normal, ils sont peu à peu excrétés ou détruits. Mais, par un mécanisme qui rappelle ce que l'on sait sur la production des toxines et des antitoxines, il se forme, en même temps que ces agents retardateurs, des agents accélérateurs qui reprennent peu à peu le dessus et confèrent l'immunité contre une nouvelle injection.

E. LAMBLING.

Les acides sulfo-conjugués de l'urine sous l'influence de quelques médicaments ; Max MOSSE (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 160).—Baumann a montré que les acides sulfo-conjugués de l'urine (phénylsulfates, indoxylsulfates, etc.) mesurent jusqu'à un certain point l'intensité des putréfactions intestinales. L'auteur, après avoir passé en revue les recherches touchant l'influence exercée par un grand nombre de médicaments sur l'excrétion des acides sulfo-conjugués, expose l'action produite dans ce sens chez l'homme sain ou malade et chez le chien par diverses substances. Le dermatol, le tannigène et l'alcool sont sans action sur l'excrétion des acides sulfo-conjugués. La tannalbine (tannate d'albumine) produit une augmentation. L'actol ou lactate d'argent, un des sels d'argent récemment recommandé comme antiseptique par Credé, a amené chez le chien, en dépit d'une constipation intense, une diminution considérable. Le chlorure d'argent et l'albuminate d'argent ou argonine, qui sont sans doute les produits de transformation de l'ac-

du boyau pommique, etc., sont évidemment liés à un préalable de parois cellulaires. Brown et Morris (*chem. Soc.*, t. 57, p. 497) ont montré que, dans la germe d'orge, les membranes qui entourent l'amidon dans disparaissent avant que la diastase n'ait attaqué les amyloïdes, et ils admettent à côté de la diastase, l'existence d'une cytohydrolytique, la *cytase*, différente de la diastase. D'après l'auteur, cette cytase n'existe point. C'est la même qui opère la dissolution de ces membranes, par la même que les parois en question sont constituées non par de la cellulose, mais par une hémicellulose, dont la dissolution hydrolytique est au moins aussi facile que celle de l'amidon. L'acide chlorhydrique chaud à 1-1,25 0/0 et même à 0,1 0/0, lequel est sans action sur la cellulose, dissout, en effet, ces parois en 15 minutes. Le chauffage à 60° affaiblit, mais ne détruit pas le pouvoir dissolvant de la diastase. Ces hémicelluloses, qui sont par la diastase, sont très répandues dans le règne végétal, et aussi des variétés qui résistent à l'action de l'enzyme.

E.

Présence et recherche de l'iode dans les algues. — HOWARD (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 209). — Depuis les travaux de Drechsel sur l'acide iodogorgonique (de la substance *Gorgonia Cavolinii*), lequel contient 8 0/0 d'iode, et les travaux de Baumann sur la thyroïdine, la recherche de l'iode organique a pris un intérêt considérable.

on trouva, dans 10 gr. de cheveux, 0,4 milligr. d'iode à l'état de combinaison organique, soit 0,1 milligr. dans la graisse et 0,3 milligr. dans les cheveux. Chez un jeune chien, recevant quotidiennement de l'iodure de potassium en injection sous-cutanée, les poils ne fournirent pas d'iode au 10^e jour, mais ils en renfermaient au 21^e. Après ingestion de bromure de potassium, on retrouve également le métalloïde dans les cheveux. — Enfin, l'auteur a encore trouvé de l'iode dans une huile de foie de morue pure (0,1 milligr. dans 10 cc.) et dans une thyroïde constituée dans une grande quantité de tissu glandulaire, tandis que le contenu liquide de deux goîtres kystiques n'en renfermaient pas trace. E. LAMBLING.

Sur la xanthine et la guanine cristallisées; J. HORBACZEWSKI (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 226). — Ces deux substances, décrites pendant longtemps comme des poudres amorphes ou ne cristallisant que fortuitement, peuvent être amenées à cristallisation de la manière suivante : De la xanthine pure amorphe est dissoute dans un peu de lessive de soude chaude ; on filtre et on étend d'eau à 60° jusqu'à ce que 1 gramme de xanthine soit contenu dans environ 2 litres d'eau. On sursature par de l'acide acétique et on laisse refroidir lentement la solution filtrée, s'il est besoin. Après plusieurs jours, la xanthine crist. en choux-fleurs incolores, brillants, contenant une molécule d'eau, laquelle se sépare à 125-130° seulement, mais non pas au-dessus de l'acide sulfurique. Pour la guanine, on ajoute à la solution de 1 gr. de substance dans 2 litres de soude très étendue, le tiers de son volume d'alcool ; puis on sursature par l'acide acétique. La guanine crist. en choux-fleurs analogues aux crist. de chlorure double de zinc et de créatinine, et qu'au microscope on distingue facilement de la xanthine et des autres bases xanthiques. E. LAMBLING.

Vie animale sans bactéries dans le tube digestif (expériences sur le poulet); G.-H.-F. NUTTALL et H. THIERFELDER (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 231). — Les auteurs qui ont précédemment démontré que le cobaye peut vivre et croître sans bactéries dans le tube digestif (*Zeit. phys. Ch.*, t. 21, p. 109, et t. 22, p. 62), ont essayé de reprendre ces expériences avec le poulet, animal bien plus commode puisqu'il peut, dans l'intérieur de l'appareil, sortir seul de l'œuf et se nourrir sans l'intervention constante de l'expérimentateur. Ces recherches ont montré que le poulet, immédiatement après son éclosion, est exempt de bactéries, mais que la coquille est infectée, sans doute parce que déjà dans l'oviducte,

peu d'une culture pure de bacilles du charbon syn-
chasse ensuite l'air restant à l'aide d'azote pur p
Nencki (Nencki et Sieber, *Mon. f. Ch.*, t. 10, p. 51
l'étuve. Le dégagement de gaz commença le 3^e jo
qu'au 44^e. Ce gaz renfermait principalement de l'aci
avec un peu d'hydrogène et de méthane et des traces
mais pas d'hydrogène sulfuré. Vers la fin, il ne se
guère que de l'acide carbonique. Le dégagement ter
encore 171 gr. d'élastine non dissous. Des produits
tion on put isoler du mercaptan, les acides valéri
rique, de l'ammoniaque et un acide non volatil, pr
l'acide phénylpropionique. Faisaient défaut l'inde
phénol, le crésol, les acides formique, acétique, p
quantités d'acide butyrique et valérianique étaient co
c'est-à-dire dans le rapport des poids moléculaires

2

Sur les substances réductrices du sang; V
RIQUES (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 244). — La jécori
réduit fortement la liqueur de Fehling et, en prés
et des alcalis étendus, elle met en liberté un suc
est probablement du glucose. La jécorine se ren
part, dans la rate, le cerveau et le sang (Drechsel, ,
Ch., t. 33. p. 425; Baldi, *Arch. de Du Bois-R*
t. suppl., p. 100; Manasse, *Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p
montre que la masse principale du sucre du sang
iécorine. Chez le chien, le rapport entre le sucre

fournis par l'établissement Hellerhof, à Dresde. Ce lait est blanc bleuâtre et a la saveur fade et sucrée du lait de vache dilué. Les globules de graisse sont rares et petits. 1 cc. de lait exige pour sa neutralisation à la phénolphthaléine 0^{re},06 et au diméthylorange ou au tournesol 0^{re},404 d'acide sulfurique normal au 10^e. La densité est de 1,031-1,036; le résidu sec, 11,15 0/0; les cendres, 0,399 0/0; le sucre, 4,94 0/0; l'azote total, 0,2170-0,2688 0/0, dont 86 0/0 proviennent des matières albuminoïdes (précipitées par l'acide trichloracétique ou l'acide salicylsulfonique). L'acide phosphocarnique (*Zeit. phys. Ch.*, t. 12, p. 57) s'élevait à 0,1205; les graisses, à 0,6-0,15 0/0. Le lait d'ânesse diffère donc considérablement du lait de femme par sa faible teneur en graisse. E. LAMBLING.

Sur la teneur en iode des glandes thyroïdes; Ad. OSWALD (*Zeit. phys. Ch.*, t. 23, p. 265). — A Fribourg, où le goitre est endémique, Baumann a trouvé les glandes thyroïdes beaucoup moins riches en iode que ne le sont celles de Berlin et de Hambourg, où le goitre ne sévit pas (*Zeit. phys. Ch.*, t. 22, p. 1). Dans le but de préciser la nature de cette relation, l'auteur a dosé l'iode dans les glandes thyroïdes récoltées pendant deux mois et demi, sans distinction aucune, dans les instituts anatomo-pathologiques de Suisse, et il a trouvé la teneur en iode plus élevée en Suisse qu'à Berlin et à Hambourg. Par contre, le poids des matériaux fixes était aussi plus élevé en Suisse qu'en Allemagne. Le poids moyen de la glande sèche était de 9^{gr},76, et la teneur en iode de 9^{mgr},23. La quantité absolue et relative d'iode était la plus élevée dans les glandes riches en matière colloïde. De même, les goitres étaient d'autant plus riches en iode qu'ils renfermaient plus de substance colloïde, si bien que l'auteur considère le colloïde comme le produit de sécrétion de la glande et le véhicule des substances actives de cette sécrétion. — Dans la détermination de l'iode, l'auteur a remplacé le creuset en argent par le creuset en nickel, ce qui permet d'éviter une légère perte d'iode sous la forme d'iodure d'argent.

E. LAMBLING.

Falsification de l'huile de foie de morue; Pericle FORELLI (*Boll. Chim. Farm.*, t. 36, p. 417; 15.7.97). — L'huile de foie de morue est souvent falsifiée avec l'huile de foie d'autres poissons marins, en particulier du veau marin. Cette dernière a une action thérapeutique moins active. Il n'est pas rare encore que l'on ajoute de l'iode libre ou des iodures alcalins à des huiles de qualité inférieure. — Ces falsifications se démontrent de la façon

Stérilisation du cidre au moyen de la formaline
GELM (*Staz. sperim. agric. ital.*, t. 30, p. 301). —
conise l'emploi de 400 cc. de formaline par hectolitre
à une stérilisation complète.

G. 1

Fabrication du beurre par l'emploi de ferments
Carlo BESANA (*Staz. sperim. agric. ital.*, t. 30, p. 30)
étudie la méthode danoise de préparation du beurre
ferments sélectionnés à deux points de vue : 1° le par
2° la conservation. En ce qui regarde l'arome du
d'après ce nouveau procédé, c'est affaire de goût ;
regarde la conservation, il est certain que le nouv
conserve mieux que celui préparé par les anciennes
La meilleure conservation observée par l'auteur a
beurre préparé avec du lait pasteurisé et au moye
sélectionnés.

G. 1

Sur la cause de la toxicité des tapisseries ar
GOSIO (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1024 ; 10.5.97.) — L'aut
contrairement aux idées d'Emmerling, la toxicité de
tient aux composés volatils de l'arsenic produit
des moisissures et notamment par le penicillium bre

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Nacelle cloisonnée pour les combustions ; E. MURMANN (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 380-381). — Le cloisonnement de la nacelle permet de distribuer la substance en petites portions et d'éviter les projections, particulièrement pour les corps qui déflagrent facilement. L'auteur a pu chauffer ainsi, même brusquement, 0,4 d'acide picrique sans observer de projections. G. WYROUBOFF.

Flacon laveur à double effet ; Sebastiano FAMULARI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 58 ; 18.8.97). — Voir détails et dessins dans le mémoire original. G. F. JAUBERT.

Sur la nature des gaz qui se dégagent de deux minéraux du Caucase renfermant du cérium ; G. P. TSCHERNIAK (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 293-302). — Le premier de ces minéraux, qui est un titanate riche en métaux du groupe du cérium et très pauvre en urane (0,03 0/0), a donné un gaz qui, après élimination de Az par l'alliage Mg-Li (cet alliage absorbe l'azote bien mieux que les deux métaux séparément), a pu être identifié avec l'argon. La quantité de ce gaz est de 0,1 0/0 lorsqu'on calcine fortement le minéral soit dans le vide, soit dans une atmosphère de CO^2 ; elle est de 0,26 0/0 si l'on traite la substance à 60° par SO^4H^2 à 25 0/0 ; enfin elle est de 0,4 0/0 si le minéral est fondu avec SO^4KH .

Le second minéral se trouve en veines dans une houille des environs de Koutaïs. C'est une matière évidemment complexe et qui renferme 10 0/0 d'oxydes Ce, La, Di, 48 0/0 SiO^2 , 11 0/0 Al^2O^3 et 52 0/0 $\text{SO}^4\text{Ca}, \text{H}^2\text{O}$, avec de petites quantités de Fe, Mn, Mg, Na, K. La substance avait été malheureusement déjà partiellement calcinée en vue d'expériences d'une autre nature ; on n'a donc pas pu recueillir la quantité totale du gaz qu'elle contient. En la fondant avec SO^4KH , l'auteur a pu en extraire 1,1 0/0 d'un gaz qu'il a trouvé être de l'hélium sans aucune trace d'argon. G. WYROUBOFF.

Sur la purification de la potasse et de la soude à l'alcool ; E. MURMANN (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 379-380). — L'auteur élimine les petites quantités de Pb, Cu, Fe, en ajoutant par petites portions une solution de H^2S . G. WYROUBOFF.

Les combinaisons de l'acide phosphorique avec la magnésie; H. STRUVE (*Zeit. anat. Ch.*, t. 36, p. 289). — L'auteur décrit en détail les procédés de préparation des deux hydrates de PO^3HOMg et les conditions de leur transformation. Il paraît ne pas connaître les travaux antérieurs de Fourcroy, Riffault, Graham, Schaffner, Debray. Ses observations n'ajoutent aucun fait nouveau aux faits déjà bien connus.

G. WYROUBOFF.

Sur les hydrates de l'iodure lithique; A. BOGORODSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 179-185). — L'auteur avait montré précédemment que les chlorure et bromure de lithine possédaient 3 hydrates à 3, 2 et 1 mol. H^2O . Ces trois hydrates se retrouvent dans l'iodure. Si l'on chauffe l'hydrate ordinaire $\text{LiI} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ jusqu'à la perte d'une mol. de H^2O , on constate qu'il se forme par refroidissement à 75° des crist. tabulaires en tout point semblables à ceux du bromure à $2\text{H}^2\text{O}$. Ces crist., qui agissent fortement sur la lumière polarisée, peuvent être isolés de la masse non encore solidifiée; leur composition correspond à $\text{LiI} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. Si l'on chauffe l'hydrate ordinaire beaucoup plus haut, aux environs de 300° , on obtient par refroidissement des agrégats de crist. réticulaires caractéristiques des monohydrates du chlorure et du bromure. Quoiqu'il soit extrêmement difficile de les isoler de la masse, les données analytiques sont suffisamment approchées de la formule $\text{LiI} \cdot \text{H}^2\text{O}$ pour ne pas laisser de doute sur la formule.

G. WYROUBOFF.

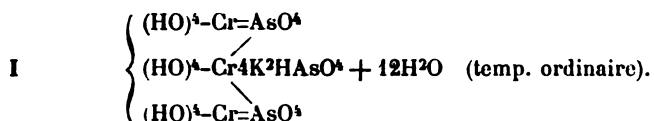
Sur les hydrates du bromure de nickel; I. N. BOLSCHAKOFF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 326-330). — On ne connaissait jusqu'ici qu'un seul hydrate $\text{NiBr}^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, décrit jadis par Bertholot. L'auteur montre qu'à très basse température et en crist. par refroidissement, on peut obtenir deux autres hydrates, l'un à aig. à 6 H^2O , l'autre en gros prismes vert clair à 9 H^2O .

G. WYROUBOFF.

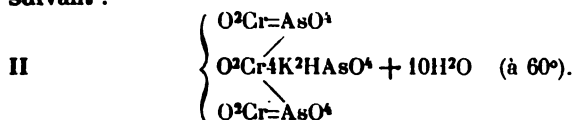
Sur les hydrates du bromure de manganèse; P. KOUZNETZOFF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 330-333). — L'auteur décrit un nouvel hydrate à 6 H^2O qu'on obtient en refroidissant une solution saturée à -14° . Les crist. se décomposent à la température ordinaire (13°) en une poudre rose constituant l'hydrate ordinaire à 4 H^2O et une eau-mère renfermant le même hydrate.

G. WYROUBOFF.

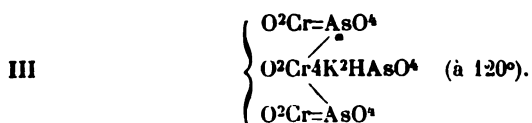
L'arséniate de chrome; N. TARUGI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 166; 31.8.97). — Schweitzer, qui a préparé l'arséniate de Cr au moyen de As_2O_3 et CrO_4K_2 , lui attribue 20 H_2O de crist. — L'auteur a refait ses analyses et ne parvient à déceler la présence que de 18 H_2O dans le produit séché dans le vide. — L'auteur attribue donc à l'arséniate de Cr la formule suivante qui en fait un produit d'addition d'hydrate d'oxyde de chrome et d'arséniate de potasse :



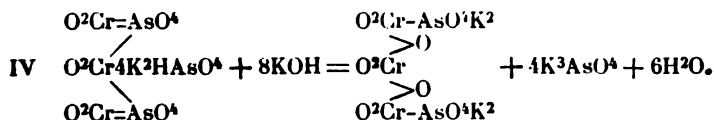
Si l'on sèche cette combinaison à 60° , elle perd son eau d'hydratation et 2 mol. d'eau de crist. et se transforme dans le produit suivant :



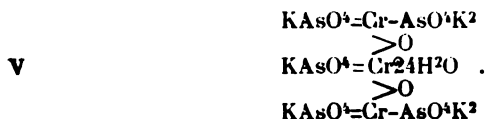
Si l'on élève la température et que l'on produise la dessiccation à 120° , on arrive à la combinaison



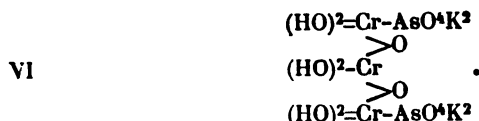
Cette dernière substance présente une réaction tout à fait caractéristique; si on la chauffe avec KOH, la totalité de l'arséniate de K entre en solution et on obtient une sorte d'anhydride :



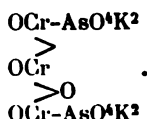
Cette dernière combinaison, sous l'action de K en solution d'ac. arsénieux et à chaud, se transforme par addition en



Cette nouvelle combinaison est soluble dans les ac. minéraux dilués ; mais, sous l'action de KOH, il se forme par élimination :



Cette substance, séchée à 150°, perd de l'eau et donne le produit suivant, analogue à la substance IV :



Cette dernière substance se transforme, sous l'action de l'arsénite de K et de l'ac. arsénieux, en



qui, par oxydation au moyen du ferricyanure de K, donne facilement l'arséniate de chrome cherché :



G. F. JAUBERT.

Sur l'acide tungstique colloïdal ; A. SABANÉEFF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 243-249). — L'auteur montre que l'acide TuO_3 colloïdal, obtenu jadis par Graham, contient toujours de la soude et n'est autre chose qu'une modification amorphe du métatungstate $(\text{TuO}_3)^4\text{Na}_2\text{O}$, renfermant $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. G. WYROUBOFF.

Détermination quantitative des sels de mercure ; L. VANINO et TREUBERT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1999 ; 27.9.97). — La détermination des sels de Hg au moyen de l'acide phosphoreux demande un temps très long.

Les auteurs déterminent les sels mercuriques de la façon suivante. Ils transforment le sel mercurique (chlorure) en sel mercurieux (calomel) par l'acide hypophosphoreux. — La réaction marche encore mieux en présence d'eau oxygénée. On ajoute au sel mercurique de l'eau oxygénée, puis de l'acide hypophosphoreux, et l'on filtre sur un filtre séché à 100° le ppté blanc formé. — Ce ppté est lavé à froid avec H_2O jusqu'à réaction neutre, puis on sèche de nouveau à 100° jusqu'à poids constant.

Les auteurs donnent une série de résultats obtenus qui tous sont concordants.

G. F. JAUBERT.

Application de l'eau oxygénée au dosage de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth; L. VANINO (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2001; 27.9.97). — L'auteur, continuant l'étude précédente, a trouvé que l'eau oxygénée redissout les métaux (As, Sb, Bi, etc.) précipités par l'acide hypophosphoreux, à l'exception des métaux nobles (Au, Hg, etc.).

1° Si l'on ajoute à une solution acide contenant As, Sb, Bi et Au une certaine quantité d'acide hypophosphoreux, et que l'on porte à l'ébull., tous les métaux sans exception sont précipités à l'état métallique. — Que l'on vienne à ajouter de l'eau oxygénée (sol. commerciale), tous les métaux rentrent en solution, à l'exception de l'or.

2° La séparation peut aussi bien se faire en présence de Hg, Ru, Pd, Pt, Os, Ir, Rh, car Pt, Ir et Rh ne sont pas précipités par l'acide hypophosphoreux. — On procède donc comme suit avec une sol. contenant As, Sb, Au et Pt :

a) On précipite avec de l'ac. hypophosphoreux As, Sb et Au et sépare le liquide qui contient tout le Pt et dose ce dernier électrolytiquement ;

b) Au, As et Sb sont traités par l'eau oxygénée (en présence d'ac. hypophosphoreux) qui redissout As et Sb, tandis que Au peut être séparé ;

c) La solution filtrée contenant As et Sb est chauffée. — As se dépose le 1^{er} sous forme de flocons bruns et Sb le 2^e sous forme d'une poudre noire après une plus longue ébullition.

L'auteur poursuit ses recherches.

G. F. JAUBERT.

Détermination du nickel en présence du cobalt; Anselmo CAVALLI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 95; 18.8.97). — Les pptés du quatrième groupe contenant les sulfures sont traités par HCl dilué qui dissout les sulfures de Zn et Mn ; ce résidu ne contient plus alors que les sulfures de Ni et Co. — On les traite par l'eau régale pour les transformer en chlorures et on évapore à sec. — En reprenant par peu d'H²O, on obtient une solution claire et concentrée qui, sous l'action d'une solution à 3 0/0 de nitroprussiate de soude, donne un ppté de Ni et Co (le précipité se forme aussitôt si la concentration est suffisante, sinon au bout d'une heure au maximum). — En traitant le précipité par AzH³, on extrait tout le Ni, tandis que le Co reste insoluble.

G. F. JAUBERT.

Séparation du nickel du cobalt, du nickel du fer et du cobalt de l'aluminium; E. PINERUA (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 56; 18.8.97). — Déjà paru dans les *Rendiconti dei Lincei*.

G. F. JAUBERT.

Détermination colorimétrique de petites quantités d'acide nitreux; S. RIEGLER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 306-307). — Le procédé consiste à ajouter à la liqueur de l'ac. naphtylsulfureux quelques gouttes de ClH et de AzH_3 concentrée. On obtient une coloration rose. On prend pour type une liqueur contenant 0^{re},001 Az^2O^3 dans 100 cc., 0^{re},05 d'acide naphtylsulf., 5 gouttes de ClH concentré et 30 gouttes d'ammoniaque concentrée. On arrive ainsi à déterminer la présence dans 100 cc. d'eau de 0^{re},00001 de Az^2O^3 .

G. WYROUBOFF.

Sur une réaction très sensible des nitrites et leur détermination quantitative par la colorimétrie; E. RIEGLER (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 377-378). — On dissout dans 200 cc. d'eau 2 gr. d'acide naphtylsulfureux et 1 gr. de naphtol β . Pour 10 cc. de la liqueur à analyser, on ajoute 10 gouttes de réactif, 2 gouttes de ClH concentré et 20 gouttes d'ammoniaque. On agite fortement; la liqueur devient rouge ou rose, suivant la teneur de Az^2O^3 . On peut ainsi reconnaître la présence de 1 cent millionième de Az^2O^3 . Pour les essais quantitatifs, on prépare une liqueur type renfermant 0,0001 de Az^2O^3 par 100 cc. qu'on compare au colorimètre avec la liqueur à essayer.

G. WYROUBOFF.

Dosage de l'acide borique à l'état de fluoborate de potassium; C. THADDEEFF (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 568-637). — Dans ce très long mémoire, l'auteur recommande, avec un luxe peut-être excessif de détails, l'ancien procédé de Berzélius qui, dans certaines conditions rigoureusement déterminées, donne de très bons résultats. Le procédé n'est applicable que pour l'acide ou le sel potassique. Voici comment opère M. Thaddeeff. On dissout la substance (elle doit renfermer environ 1 gr. Bo^2O^3) dans un peu d'eau et l'on ajoute 2 gr. KHO pur et un excès de FIIH. On évapore au B. M. jusqu'à faible odeur de FIIH. On laisse refroidir. On ajoute 50 cc. d'une sol. d'acétate potassique ($D=1,14$) et l'on attend 1 ou 2 heures en remuant pour dissoudre complètement KHF^2 formé, sans chauffer la solution. On additionne alors la liqueur de 100 cc. d'alcool ($D=0,805$) et on l'abandonne à la température ordinaire pendant 12-14 heures. Le ppté est jeté sur

un filtre taré, lavé à l'alcool et séché à 100-110°. De la quantité de KBoFl^4 ainsi obtenu, on calcule la quantité de Bo^2O^3 . Les résultats sont exacts à 0,2 0/0 près.

Dans le cas d'un borate autre que le sel potassique, on le traite par SO^4H^2 et CH^4O en faisant arriver les vapeurs dans une capsule en platine renfermant une solution de 2 gr. KHO dans 200 cc. d'eau. 3 cc. de SO^4H^2 ($D = 1,84$) et 30-40 cc. CH^4O , ajoutés en deux ou trois fois, suffisent en général, et l'opération dure environ 2 heures. La distillation terminée, l'analyse se poursuit comme dans le cas précédent. Résultats très exacts.

G. WYROUBOFF.

Analyse de quelques variétés de serpentine; Gino TURI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 82; 18.8.97). — Les serpentines analysées proviennent des environs de Florence; elles contenaient des parties vertes et d'autres blanches qui furent séparées avant l'analyse :

CONSTITUANT EN 0/0.	MINÉRAL A.		MINÉRAL B.		MINÉRAL C.		MINÉRAL D.	
	Parties blanches.	Parties vertes.	Parties blanches.	Parties vertes.	Parties blanches.	Parties vertes.	Parties blanches.	Parties vertes.
H^2O	13,40	12,65	13,70	12,80	13,02	12,06	12,85	11,70
SiO^2	42	39,53	42,80	43,87	41,04	42,56	40,92	42,12
Oxyde ferreux	2,30	6,49	3,12	2,15	1,53	3,02	2,45	4,80
Oxyde ferrique	5,75	7,86	5,09	10,75	4,60	8,34	4,32	7,05
MgO	36,40	32,53	33,94	29,35	39,03	33,60	39,05	33,15
Cr^2O^3	"	"	"	"	"	0,20	"	0,28
Total	99,85	99,08	98,15	99,23	99,22	99,78	99,59	99,10

L'auteur indique comment les dosages ont été effectués.

G. F. JAUBERT.

Sur l'emploi du carbonate ammonique dans l'analyse des eaux; A. ROSSING (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 359-369). — On sait que le poids du résidu de l'évaporation de l'eau ne correspond, en général, pas au poids de la somme des substances minérales trouvées à l'analyse.

L'auteur s'est proposé de rechercher si la perte par la calcination ne provenait pas, en dehors des autres causes (matière organique, AzO^3H , sels ammoniacaux) de l'emploi du carbonate d'ammoniaque

dont on se sert habituellement pour transformer en carbonate le chaux qui a pu se former. Il résulte de ses recherches :

1° Que KCl et NaCl peuvent être calcinés avec le carbonate d'ammoniaque sans perte de poids ;

2° Que CaSO_4 et MgSO_4 perdent, au contraire, de très notables quantités de SO_3 .

L'auteur conseille donc de remplacer le carbonate d'ammoniaque par de l'eau chargée de CO_2 lorsqu'on veut calciner un résidu d'évaporation d'eau renfermant des sels de CaO et de MgO.

G. WYROUBOFF.

CHIMIE ORGANIQUE.

Préparation d'éther exempt d'alcool (brevet n° 88051) ; P. FRITSCHÉ (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 298-302). — Le procédé consiste à chauffer un mélange de SO_4H^2 et d'ac. éthylsulfurique et à faire passer les produits de la distillation à travers 3 flacons contenant de l'ac. éthylsulfurique de plus en plus concentré. La totalité de l'alcool se transforme ainsi en éther qu'on reçoit définitivement dans un réfrigérant à reflux.

G. WYROUBOFF.

Préparation de l'ac. éthylsulfurique au moyen de gaz renfermant de l'éthylène (brevet n° 89598) ; P. FRITSCHÉ (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 303-306). — Les gaz, préalablement débarrassés de goudron, de AzH_3 , de C_6H_6 , de H_2S , doivent être desséchés. On y arrive en leur faisant traverser une série de flacons remplis de SO_4H^2 et chauffés à 70-80°. Les gaz ainsi purifiés sont conduits dans des chambres chauffées à 110-120° et de là dans des appareils d'absorption renfermant SO_4H^2 concentré et amené à 120°. On obtient ainsi facilement un acide éthylsulf. à 50-60 0/0.

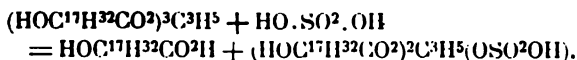
G. WYROUBOFF.

Sur les réactions colorées des aldéhydes et des cétones ; BÉLA DE BITTO (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 369-376). — L'auteur avait déjà montré antérieurement que le nitroprussiate de sodium et les combinaisons méta-dinitrées donnaient avec les aldéhydes et les cétones des réactions colorées (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 267, p. 377 ; t. 269, p. 377). Il montre aujourd'hui que les méta-diamines (il s'est servi plus particulièrement du chlorhydrate de phénylène-diamine)

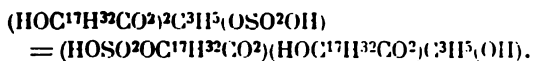
donnaient une coloration verte avec forte fluorescence avec tous les aldéhydes et toutes les cétones dans lesquels les groupes COH et CO sont liés à des groupes hydrocarbonés *incomplètement* substitués. La réaction s'applique aussi bien à la série grasse qu'à la série aromatique. Elle disparaît lorsqu'on sature par un alcali ; elle se reproduit lorsqu'on acidifie la liqueur. Les ortho- et les para-diamines ne donnent qu'une coloration très faible et des traces de fluorescence au bout de plusieurs heures. G. WYROUBOFF.

Action de l'acide sulfurique sur le triricinoléate de glycérile ; L. BOGAIEVSKY (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 282 ; 1897, fasc. 4). — La réaction de SO^4H^2 concentré (1/2 mol. à 3 mol. pour 1 mol. de triricinoléate) sur l'huile de ricin, dans des conditions où SO^4H^2 n'est pas réduit en SO^2 , se fait en trois phases :

1° Les composés qui se forment d'abord sont complètement saponifiables par ébullition avec une sol. alc. demi-normale de KOH. L'acidité n'a pas varié ; elle est égale à celle de SO^4H^2 employé. La première phase peut s'exprimer par l'équation

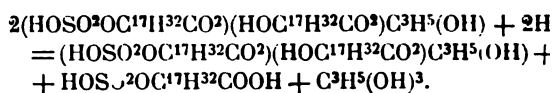


2° Pendant la seconde phase, il se forme des composés incomplètement saponifiables par la sol. alc. de KOH, et l'acidité diminue ; cette diminution correspond à la disparition de 1 OH acide ; un groupe SO^2OH se substitue à H d'un OH alcoolique de l'ac. ricinoléique.



3° Le mélange étant conservé plus longtemps devient plus complètement saponifiable, l'acidité diminue, puis H^2SO^4 commence à se séparer, ainsi que la glycérine, et il se forme des composés peu ou point sol. dans H^2O ou dans $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$, saponifiables, peu acides. Les propriétés de ces composés (éthers dans lesquels l'ac. ricinoléique joue alternativement le rôle d'acide et le rôle d'alcool) sont conformes aux conclusions de Juillard sur la formation d'acides polyricinoléiques. — Le produit de la réaction étant pris à la seconde phase et traité par une grande quantité d'eau (30 à 50 vol.), l'acidité, d'abord constante, augmente jusqu'à un maximum (1), puis diminue lentement ; on atteint plus vite ce maximum (1) par l'ébullition ; il correspond à l'apparition de 2 OH acides. Après une nouvelle ébullition, l'acidité atteint un nouveau maximum (2), corres-

dité correspond à 4 OH :



L'augmentation de la quantité de H^2O tend à modifier la réaction du type précédent (1^{re} max.). Après séparation, le mélange sépare plus ou moins de H^2SO^4 , et il se forme des polyricinoléiques insol. dans H^2O et dans $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}$, alcalis, mais facilement saponifiables.

Sur l'isomérisation de l'hexaméthylène et le tétraméthylène ; N. ZÉLINSKY (*Journ. Soc. phys.* p. 275 ; 1897, fasc. 4). — En chauffant l'hexaméthylène (dens. 1,96) au-dessus de 220° , on obtient non pas un isomère bouillant à $71,5-72^\circ,5$ sous 740 mm, mais un isomère bouillant à $71,5-72^\circ,5$ sous 740 mm. Ce carbure est saturé ; sa composition est C^6H^{12} ; il présente certainement une structure cyclique ; il réagit énergiquement avec AzO^3H , ce qui le distingue de l'hexaméthylène et des tétraméthylènes substitués synthétiques obtenus par l'auto-oxydation de l'hexaméthylène. Selon la théorie de Baeyer, l'anneau hexaméthylénique est moins stable que l'anneau pentaméthylénique.

méthylhexaméthylène en décomposant la pulégone par SO^4H^2 concentré, il se forme de l'acétone et de la β -méthylhexaméthylèneécétone, qu'on transforme en iodure, lequel est traité par HI à 230° ; à cette température, il se forme déjà une certaine quantité de carbure isomère; la proportion de ce dernier augmente si l'on élève la température.

On obtient le méthylhexaméthylène exempt d'isomère en chauffant l'alcool β -méthylhexaméthylénique avec une sol. de HBr saturée à 0° ; le bromure formé est réduit par Zn et HCl. On le prépare encore parfaitement pur en traitant par Al^3Br^6 l'iodure correspondant; la réaction se fait à la température ordinaire; Al^3Br^6 ne produit pas l'isomérisation, même si l'on effectue la réduction de l'iodure à la température de 100° . — Le méthylhexaméthylène et le diméthylhexaméthylène 1.3, préparés dans des conditions excluant l'isomérisation, ont pour leurs const. phys. les valeurs suivantes :

C^7H^{14} , Eb. 101° , $d_4^{19} = 0,7693$; ind. de réfr. 1,4243,

C^8H^{16} , Eb. $119^\circ,5$, $d_4^{20} = 0,7687$; ind. de réfr. 1,4234.

A. CORVISY.

Sur le tetraphénylméthane; M. GOMBERG (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2043; 27.9.97). — La préparation du tetraphénylméthane a déjà été essayée à plusieurs reprises; l'auteur a cherché une autre méthode qui l'a conduit au but désiré. Il prépare d'abord en faisant réagir sur 1 mol. de triphénylbromométhane dissous dans l'éther, 2 mol. de phénylhydrazine et chauffant au B. M., le *triphénylméthane-hydrazobenzène* $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{CAzH}. \text{AzH}. \text{C}^6\text{H}^5$ qui crist. dans l'éther ou le benzène. Ce composé est facilement oxydable et fournit le *triphénylméthane-azobenzène* $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{C}. \text{Az}. \text{Az}. \text{C}^6\text{H}^5$, lorsqu'on le traite en suspension dans l'éther par le nitrite d'amyle. Le dérivé azoïque crist. dans l'alc. et dans l'éther; f. 111° . Chauffé à 110° il commence déjà à dégager de l'azote et à $120-130^\circ$ le dégagement est terminé. La décomposition a lieu à une température moins élevée lorsqu'on ajoute un peu de bronze de cuivre et l'on obtient ainsi, quoique en petite quantité, du *tetraphénylméthane*. Ce composé insoluble dans l'éther, la ligroïne, l'acide acétique, facilement sol. dans le benzène chaud, fond à $267^\circ,5$. Toutes les propriétés de la substance permettent de supposer qu'elle représente bien le tetraphénylméthane $\begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ | \\ \text{C}^6\text{H}^5 \end{matrix}$ et non pas le tetraphényléthane asymétrique $(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{C}. \text{CH}_2(\text{C}^6\text{H}^5)$. —

2. *Amidophényldithiénylméthane*. On a préparé précédemment le méthane par condensation de la benzaldéhyde avec présence de pentoxyde de phosphore et ses dérivés (partant des benzaldéhydes nitrées); il a modifié de l'essence d'extraction et obtenu de ce fait de meilleurs rendements. On a obtenu en outre le sel de Ba, de l'acide dithiénylphényl-sulfonique $[C^6H^4 \cdot SO_3(C^6H_3SO_3)_2CH]_2Ba^2$ ainsi que crist. avec 8 aq. et les sels de Ba et de Cu de l'acide *nyldithiénylméthanetrisulfonique*. En réduisant l'acide dithiénylméthane en solution alc. par $Sn + HCl$ on a obtenu le sel double d'étain F. 210-220° du *m.-amidophényl* $C^6H^4AzH^2(C^6H_3S)_2CH$ qui crist. lui-même dans l'eau en aig. blanches, F. 73-74°. Son *chlorhydrate* est crist. F. 225-235°; son sel double de Pt crist. en feuillets F. 215-220°; son *dérivé acétylé* $(C^6H^4 \cdot AzH \cdot CH_3CO)(C^6H_3S)_2CH$ incolores, F. 115°. Le *p.-amidophényldithiénylméthane* aig. inc. F. 84-85°. Son *chlorhydrate* est aussi crist. F. 215° et son *dérivé acétylé* crist. dans l'alc. en feuillets F. 142-143°; il est facilement saponifié par ébullition avec soude étendue. L'*o.-amidophényldithiénylméthane* l'éther de pétrole en aig. blanches, F. 59-60°, son sel double de Ba crist. en aig. incolores est de même que les chlorhydrates complètement dissocié par l'eau. Le sel double de Ba et le *dérivé acétylé* crist. dans l'alc. en feuillets jaunes et le *dérivé acétylé* crist. dans l'alc. en feuillets jaunes.

dans l'éther en aig. blanches, F. 89°. Il est facilement sol. dans l'éther, le benzène et le chloroforme, difficilement sol. dans l'alcool. En faisant réagir la thiophène-aldéhyde sur le thiophène en présence de pentoxyde de phosphore en sol. dans l'éther, il se forme le *trithiénylméthane* $(C^4H^3S)^3CH$ qui se présente sous la forme d'une huile, se concrétant peu à peu, puis crist. dans l'alc. en aig. fines, F. 49-50°. Le *dithiényl-m.-tolylméthane* $C^6H^4.(CH^3)(C^4H^3S)^2CH$ obtenu par condensation du thiophène avec la m.-tolylaldéhyde en solution dans $CHCl^3$ n'a pu être retiré qu'à l'état d'huile claire, jaune citron, distillant à 210-220° sous une pression de 20 mm. Le *dithiényléthane* $(C^4H^3S)^2CH.CH^3$, préparé en condensant le thiophène avec la paraldéhyde, passe à la distillation de 270-280°; son odeur rappelle celle du diphénylméthane tout en étant moins forte; il donne par oxydation avec $KMnO^4$ un acide soluble dans l'eau. Le *dithiénylpropane* préparé d'une manière analogue est une huile, faiblement colorée en jaune, distillant vers 290°, et le *dithiénylheptane* est aussi une huile jaune pâle, distillant de 200 à 203°.

F. REVERDIN.

Sur l' α -dithiényléthylméthylcétone ou acétyl- α -dithiényléthane $CH^3.CO.C(C^4H^3S)^2CH^3$; A. NAHKE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2040; 27.9.97). — Le diacétyle et le thiophène mélangés avec 3 fois leurs poids de CH^3Cl ont été condensés en présence de pentoxyde de phosphore; on obtient de cette manière, sous la forme d'une huile jaune citron, distillant de 315 à 320°, l'*acétyldithiényléthane*. Le groupe cétonique a été décelé dans ce composé au moyen de la phénylhydrazine; 0.68 gr. de la cétone ont donné 0.864 gr. d'hydrazone, la théorie en demandant 0.991. L'auteur a essayé une condensation analogue avec un acide α -cétonique; en cherchant à condenser le thiophène avec l'acide pyruvique il a obtenu un acide très facilement soluble dans les alcalis et de l'acétothiénone, laquelle a été identifiée par son Eb 214° et par le F. 96° de son hydrazone.

F. REVERDIN.

Sur le dithiényléthane et le dithiényléthylène ainsi que sur la condensation du thiophène avec le chlorure de benzényle en présence de chlorure d'aluminium; A. NAHKE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2041; 27.9.97). — En condensant l'acétal avec le thiophène en présence de pentoxyde de phosphore, l'auteur a obtenu le *dithiényléthane*, huile jaune pâle, distillant de 270 à 280°. Avec le monochloracétal, on obtient le *dithiénylmonochloréthane*



prépare a — 10 se présente sous la forme d'une .
 En condensant le thiophène avec le monobromure de benzène on forme le *dithiénylmonobrométhane* qui bout à 30^{mm} de pression. Le *dithiényldichloréthane* p du dichloracétal bout à 190-195° et crist. en g lants, F. 32°. Traité par la potasse alcoolique avec dégagement de chaleur et se transforme par l'addition au B.-M. en *dithiénylmonochloréthylène* jaune, distillant à 170-180° sous 23^{mm} de pression. On obtient le trithiénylphénylméthane en condensant le benzényle avec le thiophène mélangés à de l'éthylène en présence de chlorure d'aluminium, mais il ne se forme dans cette réaction que du dithiénylphényl déjà décrit précédemment.

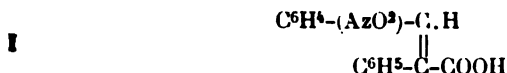
Sur les acides iodosobenzoïques ; H. KRETZSCHMAR, Z. Chem., t. 30, p. 1943 ; 27.9.27). — L'auteur a préparé, et soumis à l'éthérification et à la transformation l'*acide triiodochlorbenzoïque* $C_6H_2ClCOOH.I.I.I.$ obtenu d'abord en iodant l'ac. m.-amidobenzoïque l'*iodobenzoïque* corresp., lequel crist. dans l'alc. ét. à F. 196°. Cet acide, diazoté, puis traité par $SnCl_2$ par $FeCl_3$ a fourni l'*acide triiodochlorbenzoïque* d l'eau froide, plus facilement dans l'eau bouillante, l

prévoir, qu'un acide benzoïque substitué dans ses deux positions ortho relativement à COOH par de l'iode ne peut s'emparer à l'oxydation que d'un atome d'oxygène comme la forme tautomère de l'acide iodosobenzoïque permet de le supposer.

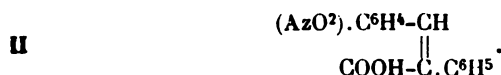
L'auteur a aussi préparé pour les recherches dont il vient d'être question le *dichlorure* et le *tétrachlorure* de l'acide *triiodochlorobenzoïque*; le premier se présente sous la forme d'une poudre jaune, F. 204° avec dégagement de gaz; le second, un peu plus coloré que le précédent, f. 206° en dégageant des gaz. Il n'a pas été possible d'obtenir un hexachlorure.

F. REVERDIN.

Stéréoisomérisie des acides phénylnitrocinnamiques; Marussia BAKUNIN (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 34; 18.8.97). — Les acides phénylnitrocinnamiques ordinaires (*o*, *m* et *p*) répondent à la formule



tandis que les ac. allophénylnitrocinnamiques trouvés en 1895 (*Gazz. chim. ital.*, 1895, t. 1, p. 137) dans les eaux-mères de cristallisation des premiers, possèdent la formule isomère



L'auteur a fait des essais pour transformer les acides (*o*, *m* et *p*) de la formule II dans les ac. correspondants de la formule I.

1° L'ac. allophényl-*p*-nitrocinnamique F. 143° n'est pas transformé dans son isomère ni par l'action de I, ni par l'action de la lumière diffuse. — Par contre, la lumière du soleil en présence de I le transforme partiellement dans son isomère F. 214°.

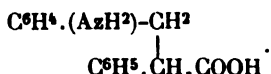
2° Le dérivé ortho n'a pu être transformé par l'action de I.

3° L'acide méta F. 195° est transformé par l'action directe du soleil dans son isomère F. 185°. — La présence de I retarde cette réaction, celle de Cl l'accélère. — La lumière d'un bec Auer est insuffisante pour produire ces transformations.

4° Inversement, si l'on fait agir la lumière du soleil sur l'acide méta normal F. 181°, il se transforme partiellement dans l'isomère allo F. 195°.

5° Les acides normaux de la formule I ne se combinent pas à

l'aniline, mais bien ceux de la formule II. — Les acides I et donnent tous deux par réduction :



L'auteur décrit encore les propriétés des dérivés qu'il a obtenus

a) Allophényl-o.-nitrocinnamate d'aniline $\text{C}^{15}\text{H}^{11}\text{AzO}^4\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}$ — Crist. dans l'alcool en aig. jaunes F. 133°.

b) Allophényl-m.-nitrocinnamate d'aniline. — Feuilletés F. 162°.

c) Allophényl-p.-nitrocinnamate d'aniline. — Aiguilles jaunes F. 167-168°.

d) Allophényl-o.-nitrocinnamate de p.-toluidine, F. 105°.

e) Allophényl-m.-nitrocinnamate de p.-toluidine, F. 143-144°.

f) Allophényl-m.-nitrocinnamate de p.-toluidine, F. 181-182°.

g) Éther méthylique de l'ac. allométa, F. 113-115°.

h) Éther méthylique de l'ac. allopara, F. 148°, 5.

i) Par réduction des deux acides para I et II, on obtient le même dérivé aminé F. 199-200°.

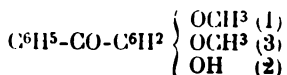
G. F. JAUBERT.

Isomères stéréochimiques des acides phénylcinnamiques

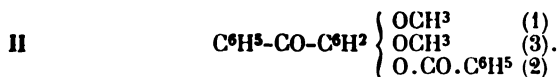
Marussia BAKUNIN (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 48; 15.8.)

— Préparation du phén-2-phén-1-propényloïque. — On chauffe 10 gr. d'aldéhyde benzoïque, 15 gr. d' α -toluène sodé et 10 d'anhydride acétique pendant 6 h. à 180°. — Les trois quarts du produit obtenu sont constitués par de l'ac. phénylcinnamique F. 170-172°, et l'autre quart par un ac. à point de fusion moins élevé, l'ac. allophénylcinnamique, que l'on purifie par des cristallisations dans H_2O , F. 136-137°. — Cet ac. donne deux sels barytiques, avec $3\text{H}^2\text{O}$, l'autre avec $5\text{H}^2\text{O}$. — Son sel d'aniline fond à 140°; l'éther méthylique est liquide. — L'ac. phénylcinnamique ordinaire F. 172° donne un sel barytique avec $4\text{H}^2\text{O}$, ne se combine pas avec l'aniline et donne un éther méthylique solide. G. F. JAUBERT.

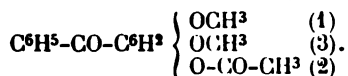
Dérivés de la benzophénone; Pietro BARTOLETTI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 18; 18.8.97). — Si l'on fait agir à 100° en présence de ZnCl_2 du chlorure de benzoyle sur du triméthylpyrogallol sans la présence d'un solvant, il se forme presque exclusivement du diméthylbenzoylpyrogallol



prismes jaunes crist. dans l'éther acétique F. 130-131° et solubles dans KOH. — L'ac. chlorhydrique a donc éliminé sous forme de CH_3Cl un groupe CH_3 . — Il se forme, en outre, dans cette réaction, une petite quantité du dérivé benzoylé :

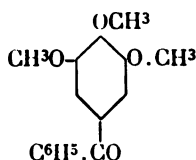
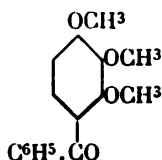


Par ébullition de la substance I avec un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de soude, l'auteur a obtenu un dérivé acétylé qui crist. dans l'éther acétique F. 104-105° :



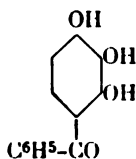
Le dérivé benzoylé II F. 111° a été obtenu, en outre, par la méthode Baumann et Schotten.

Le triméthylbenzopyrogallol est un liquide à point d'ébullition très élevé ; il se forme soit par méthylation de la combinaison I, soit par l'action du chlorure de benzoyle sur le triméthylpyrogallol en présence d'un solvant (benzène) et de ZnCl_2 . — Le benzotriméthylpyrogallol possède l'une des formules suivantes :

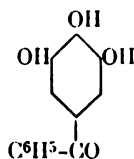


il est donc isomère de la méthylhydrocotoïne.

Si on traite cette combinaison ou son isomère le benzotriméthylpyrogallol par HI, on obtient la même substance F. 138° qui, d'après Graebe et Eichengrün, est la 1.2.3-dioxybenzophénone



ou

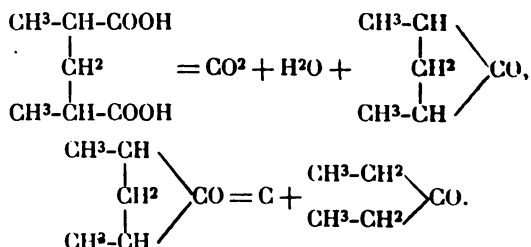


G. F. JAUBERT.

Sur les cétones tétraméthyléniques ; JAKOVLEF et BELTZOF
(*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 280 ; 1897, fasc. 4). — Les auteurs ont obtenu des cétones tétraméthyléniques cycliques en partant des acides diméthylglutarique et diéthylglutarique symé-

SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. XVIII, 1897. — Trav. étrang. 80

triques. Le rendement en cétone cyclique est le meilleur lorsqu'on soumet à la distillation sèche les sels de Ba des acides correspondants; il se forme en même temps des cétones à chaîne ouverte diéthylcétone et dipropylcétone; ces dernières se forment probablement par suite de la rupture de l'anneau tétraméthylénique



La diméthyltétraméthylènegécétone bout à 115-120°, et la diéthyltétraméthylènegécétone bout à 160-165°. Ces corps donnent à l'acétate de semicarbazide des produits de condensation cristallins. — L'étude est continuée.

A. CORVIST.

Sur quelques cétones de la série de la phloroglucine (V. P. FRIEDLANDER et L. C. SCHNELL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 21 27.7.97; voir *Bull.*, t. 18, p. 1003 et 1090). — Dans une série de mémoires précédents, on a décrit des combinaisons préparées au moyen des o.-oxyacétophénone chlorées ou bromées dans la chaîne latérale et qui doivent être dans un certain rapport avec certaines matières colorantes organiques jaunes. Ces dernières renfermant presque toutes dans leur molécule la phloroglucine, il était particulièrement intéressant de préparer des dérivés chimiques de la phloroglucine et de les comparer aux matières colorantes naturelles. Les auteurs ont préparé dans ce but la *triméthylphloroglucine* $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3$ (1.3.5) au moyen de la leucotannine. — En faisant réagir sur ce composé CH_3COCl , en présence d' AlCl_3 , en solution dans l'éther de pétrole, ils ont obtenu un mélange de *diméthyl* et de *triméthylphloroacétophénone*. Le premier de ces composés est soluble dans les alcalis. La triméthylphloroacétophénone $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_3\text{COCH}_3$ est en longues prismes incolores, dans l'éther, F. 97-98°; sa sol. alc. n'est pas colorée par FeCl_3 ; la diméthylphloroacétophénone est en aiguilles, F. 85-88°; sa sol. alc. est colorée en violet foncé par FeCl_3 . Son *chlorure* $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}(\text{OCH}_3)_2\text{COCH}_2\text{Cl}$, préparé par l'action du chlorure de chloracétyle en présence d' AlCl_3 sur la triméthylphloroglucine, est en aiguilles fines, F. 112-114°. FeCl_3 colore sa solution alcoolique en violet intense.

En traitant ce chlorure par la lessive de soude étendue, il élimine HCl et il se forme le *diméthoxyécotocumarane*, qui est en aig. F. 136-138° et correspond à la formule $C^6H^3(OCH^3)_2 < \overset{O}{\parallel} CO > CH^3$; il est difficilement sol. dans H^2O et la ligroïne, facilement sol. dans les autres dissolvants; la liqueur de Fehling le colore en violet rouge intense.

La chloro acétophénone se combine aussi facilement que la cétocumarane avec les aldéhydes; la condensation a lieu déjà à froid en présence d'une petite quantité de lessive de soude étendue. La benzaldéhyde fournit un composé crist. en aig. fines, à peine colorées, F. 150-152°, possédant la composition d'un *diméthylchrysène* $(CH^3O)^2C^{15}H^8O^2$; il reste à déterminer si l'on a réellement affaire à ce composé. Le produit de condensation avec le pipéronal $C^{18}H^{14}O^6$ est en crist. jaunes, F. 220-224°; il se dissout dans H^2SO^4 conc. en rouge carmin. Celui de l'aldéhyde protocatéchique teint le mordant d'alumine en jaune orange, celui de chrome en brun jaune. La chloro acétophénone, ainsi que le cétocumarane, se condensent aussi avec le furfurool. F. REVERDIN.

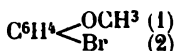
Sur les peroxydes des acides; L. VANINO (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2003; 27.9.97). — L'auteur s'est proposé d'étudier l'action des divers réactifs sur les peroxydes. Les propriétés du *peroxyde de benzoyle* ont déjà été décrites par l'auteur, il ajoute cependant que ce composé possède la même odeur que le chlorure de chaux et qu'il est soluble dans presque tous les dissolvants. Il est très stable envers HCl conc. HF1, tandis qu'il déplace I et Br de HI et HBr; la formaldéhyde en sol. alc. le décompose avec dégagem. de CO^2 ; le KCAz chauffé avec le peroxyde de benzoyle fait explosion. Zn et HCl, NaHg sont sans action sur ce composé. Lorsqu'on introduit le peroxyde dans H^2SO^4 conc., il y a une réaction violente et le liquide prend une couleur verte intense en déposant du charbon. $HAzO^3$ conc. fournit un *dérivé nitré* $C^{14}H^8Az^2O^8$ qui crist. en prismes F. 140-141°. Ce nouveau composé est décomposé par ébullition avec l'acide acétique; traité par KOH il dégage de l'oxygène et par AzH^3 en sol. alc. à froid, il donne du *nitrobenzoate d'ammonium*.

L'auteur a encore étudié l'action des acides sur le *peroxyde de phtalyle*. Cette substance est décomposée avec détonation par H^2SO^4 conc., tandis que $HAzO^3$ conc. agit lentement sur elle et donne lieu à la formation d'acide phtalique sans qu'on remarque un dégagement d'oxygène; en tout cas, la réaction est toute différente

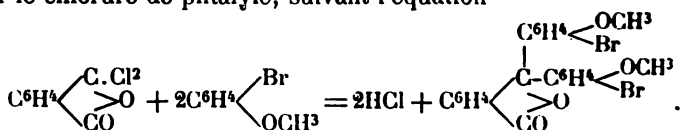
de celle que donne le peroxyde de benzoyle; chauffé avec HCl conc il n'y a pas de réaction et il en est de même avec les peroxydes de succinyle, et de fumaryle. On peut dire que les peroxydes organiques, contrairement aux peroxydes inorganiques, ne réagissent pas avec HCl.

F. REVERDIN.

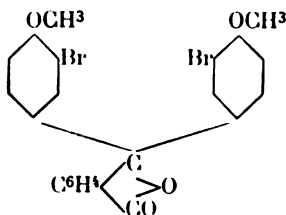
Dérivé dibromé de l'éther diméthylque de la phénolphtaléine; Ernesto GRANDE (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 67; 18.8.97). — L'auteur avait préparé (voir publication antérieure) le dérivé dibromé de l'éther diméthylque de la phénolphtaléine. — La position exacte des deux atomes de Br étant incertaine, l'auteur vient de faire la synthèse de ce dérivé en faisant réagir l'o-bromo-anisol



sur le chlorure de phtalyle, suivant l'équation



La substance obtenue F. 160-161° présente le même point de fusion et les mêmes propriétés que le dérivé obtenu par bromuration directe. — 100 gr. d'eau dissolvent 16^{gr},4 à 17^{gr},2. — Par cette synthèse, la constitution de ce dérivé est définitivement établie :



La saponification des groupes OCH³ n'a pu être obtenue même par l'action de HI.

G. F. JAUBERT.

Action de l'éther oxalacétique sur les bases aromatiques du type de l'aldéhyde ammoniacque; Roberto SCHIFF et C. BERTINI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 5). — Déjà paru dans les *Rendiconti dei Lincei*.

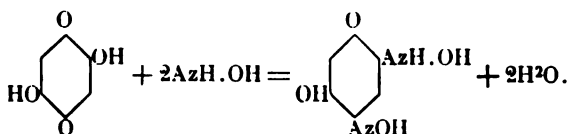
G. F. JAUBERT.

Détermination de la composition des xylidines du commerce; W. VAUBEL (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 285-289). — Le procédé consiste à précipiter par l'acide acét. cristall. à peser le

précipité et à le traiter par une solution titrée de Br. La métaxyldine assymétrique ne prenant qu'un atome de Br, on reconnaît facilement la présence des isomères. G. WYROUBOFF.

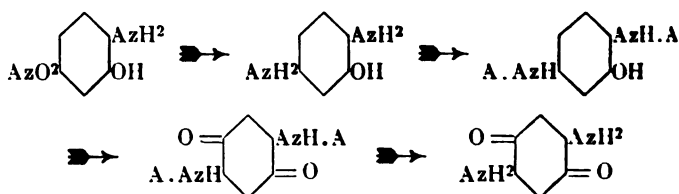
Transformation des ammes cycliques en hydrocarbures ; V. MARKOVNIKOF et TCHITCHKINE (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 281 ; 1897, fasc. 4). — Le β -méthylamidocyclopentane est transformé en carbure à 250° par un assez grand excès de HI fumant. Le produit bout à 70-72°,5 ; $d_0^0 = 0,76515$; il est identique avec le méthylpentaméthylène obtenu par Palgounof, en 1896, au moyen de l'iode correspondant. L'identité du point d'ébullition, de la densité et de la composition du méthylpentaméthylène et de l'hexahydrobenzène paraît démontrer l'identité des deux carbures ; c'est ce que confirme l'expérience suivante : L'amidohexanaphtène (amidocyclohexène), traité à 250° par HI, de D. 1,96, passe à l'état de carbure ; selon la quantité et la concentration de HI, on obtient plus ou moins de produits de condensation ou de décomposition ; le carbure passant à 70-73°, $d_0^0 = 0,7600$, a toutes les propriétés du méthylpentaméthylène. Dans les mêmes conditions, l'iode d'hexanaphtyle se transforme aussi en méthylpentaméthylène ; le carbure soumis à la nitration donne principalement le dérivé nitré tertiaire. Ainsi l'expérience vérifie l'idée exprimée à plusieurs reprises par Markovnikof, qu'il peut se produire des isomérisations dans la préparation des homologues de l'hexanaphtène par l'action de III à température élevée. A. CORVISY.

Sur la 1.4-diaminoquinone ; F. KEHRMANN et G. BETSCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2096 ; 27.9.97). — L'un des auteurs a montré que le diaminodioxybenzène obtenu par Nietzki et Schmidt, en réduisant la soi-disant dioxime de la 1.4-dioxyquinone, est en réalité identique à la diaminorésorcine de Typke et ne constitue pas une diaminohydroquinone ; son produit d'oxydation est la diiminorésorcine. L'hydroxylamine réagit donc d'une manière remarquable en présence d'HCl sur la dioxyquinone sym., d'après l'équation suivante :

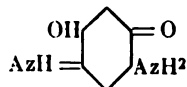


Ce ne sont pas les deux atomes d'oxygène de la quinone qui

entrent en réaction, mais seulement l'un d'eux en même temps que l'hydroxyle placé en position méta relativement à cet oxygène; on comprend donc qu'il se forme par réduction un dérivé de la résorcine. Comme la p.-diaminoquinone et la p.-diaminohydroquinone sont inconnues, de même que la dioxime normale de la dioxiquinone, et que ces composés présentent de l'intérêt, les auteurs se sont proposés de les préparer et ils y sont arrivés en partant du nitroaminophénol par une série de réactions indiquées par les formules suivantes :



Ce dernier composé a été trouvé différent du dérivé de même formule empirique préparé au moyen de la dioxiquinone qui, d'après les recherches des auteurs, est certainement l'*aminooxyquinone-imide*



Le mémoire des auteurs renferme en outre tous les détails sur la partie expérimentale de ces recherches avec la description des composés obtenus.

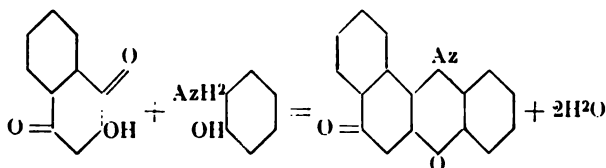
F. REVERDIN.

Sur les azoquinones ; F. KEHRMANN et M. GOLDENBERG. *It. ch. G.*, t. 30, p. 2125; 27.9.97). — L'un des auteurs a cherché à préparer des matières colorantes renfermant, à côté du groupe quinonique, comme second chromophore, le groupe azoïque. Une des méthodes essayées, l'action des diazoïques en solution sur les oxyquinones, a donné un résultat positif; une 2^e méthode, basée sur la copulation des hydroquinones avec les dérivés diazoïques, puis oxydation subséquente, a dû être abandonnée devant l'impossibilité de copuler directement les hydroquinones de la série para: on a à ce propos émis l'idée que l'on pouvait modifier cette méthode en utilisant, à la place des hydroquinones libres, leurs éthers monoacides, possédant le caractère des phénols monovalents. Cette voie a été utilisée entre temps avec succès par O. N. Witt et El. S. Johnson pour préparer une série d'azohydroquinones; mais il

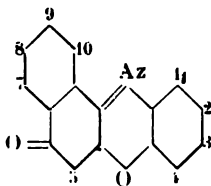
restait à les oxyder. Dans la série des β -quinones, Zincke et Wiegand ont déjà réussi à oxyder la benzène-azo- β -hydronaphtoquinone en quinone correspondante. Une 3^e méthode enfin, consistant à diazoter les aminoquinones et à les combiner avec les amines et les phénols, pourrait encore conduire au but désiré; les auteurs se proposent de l'examiner plus tard; mais, pour le moment, ils donnent le résultat de leurs recherches sur la combinaison de l'oxynaphtoquinone ordinaire avec les dérivés diazoïques. Le lecteur trouvera dans la partie expérimentale tout le détail des opérations faites à ce sujet.

F. REVERDIN.

Sur quelques dérivés nitrés et aminés de la phénonaphtoxazone; F. KEHRMANN et E. GAUHE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2130; 27.9.97). — Les substances décrites dans ce mémoire ont été préparées dans le but de voir quelle est l'influence de la position des groupes « amino » dans la molécule sur les propriétés tinctoriales de la phénonaphtoxazone. Les auteurs ont préparé la phénonaphtoxazone elle-même par l'action de l'o.-aminophénol sur l'oxynaphtoquinone



En remplaçant l'une de ces substances ou toutes deux par leurs dérivés nitrés, on devait arriver aux dérivés nitrés, puis aminés, cherchés. Les auteurs ont préparé par cette méthode deux nouveaux dérivés nitrés de la phénonaphtoxazone, dont les constitutions ont été établies; ce sont, en se servant du numérotage ci-contre :



la 2-nitrophénonaphtoxazone et la 3-nitrophénonaphtoxazone; la constitution d'un 3^e dérivé, obtenu en faisant réagir directement HAzO^3 sur la phénonaphtoxazone, n'a pas pu être encore déterminée.

avec la constitution. De même que l'action de l'o.-a l'oxynaphtoquinone donne lieu à la formation, en m de la phénonaphtoxazone, d'une anilide correspond α -naphtoquinone, des anilides de ce genre se form duits principaux avec les quinones et les nitroan caractère phénolique de ces anilides permet de le ment des oxazones qui se forment en même temp rendement de celles-ci est relativement faible.

Nous renvoyons le lecteur à la partie expéri mémoire pour les détails des recherches faites sur

F

Recherches sur le groupe des isoxazolones ;
G. VICIANI (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 70 ; 18.8.9 dans les *Rendiconti dei Lincei*. G.

Sur le m. et le p.-amido- α -méthylbenzimidazol
(*D. ch. G.*, t. 30, p. 1909 ; 27.9.97). — Dans la form imidazols au moyen des anilides-acides o.-nitrées, la chaîne de l'imidazol a lieu, d'après Bamberger, d que l'atome d'oxygène du résidu acide est éliminé à deux atomes d'hydrogène du groupe amido qui p d'une manière intermédiaire par réduction du grc nitro-acétyl-p.-phénylènediamine, et l'o.-nitroacétyl

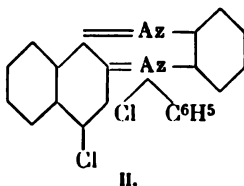
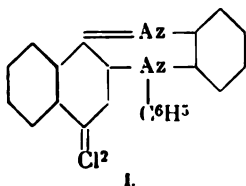
déjà décrit par Hobrecker et il est possible qu'on soit en présence d'un cas de tautométrie. L'*o.p.-dinitroacétanilide* qui sert de point de départ pour la préparation de la base ci-dessus a été obtenue en nitrant l'acétanilide en solution sulfurique refroidie ; la réduction a été faite au moyen de $\text{SnCl}^2 + \text{HCl}$. La base crist. en feuil. rhomb. brillants, difficilement solubles dans l'eau, elle commence à fondre à 55° pour être complètement fondue à 80° ; elle crist. avec 2 aq. Son *chlorhydrate* très facilement soluble dans l'eau est en fines aig. soyeuses ; son *sulfate* assez difficilement sol. dans l'eau froide fond à 274° , son *picrate* à 207° . Le *dérivé acétylé* fond à 249° , des crist. répétées dans l'alcool font monter ce F., à 324° . La même base a été obtenue par réduction de l'*o.-nitro-diacétylm.-phénylène-diamine*. Cette base, diazotée, puis copulée avec les phénols, etc., fournit des matières colorantes substantives. L'affinité pour les fibres est exaltée par l'introduction d'un second groupe diazotable, les bases m.-p. et p.-dianidophénylbenzimidazols ont été employées pour la préparation de matières colorantes ; lorsque la structure est symétrique, comme c'est le cas du m.-dianidodibenzimidazol, préparé par réduction de la tétranitro-oxanilide l'affinité des matières colorantes dérivées dépasse même celle des couleurs de la série du Congo.

F. REVERDIN.

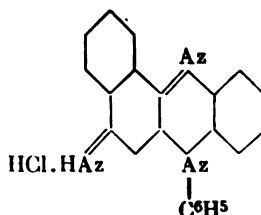
Action des dérivés chlorés du phosphore sur la rosindone et l'aposafranone ; Otto FISCHER et Ed. HEPP (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1827 ; 27.9.97). — Si l'on fait agir sur 1 mol. de rosindone dissoute dans 5 part. d'oxychlorure de P, 1 molécule de PCl^3 , on obtient un ppté crist. que l'on lave à l'éther et fait cristalliser dans l'alcool. — La nouvelle substance est un sel qui se dissout en jaune dans l'eau et en rouge dans H^2SO^4 .

Les bromure, iodure et nitrate correspondants ont été préparés par double décomposition. *Sel d'or* : $\text{C}^{22}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{Cl}^2 + \text{AuCl}^3$. *Sel de platine* : $(\text{C}^{22}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{Cl}^2)_2\text{PtCl}^4$.

La nouvelle substance peut avoir soit l'une, soit l'autre des constitutions suivantes, mais probablement la seconde :



La substance II est le chlorure du chloronaphthophénazonium — Cette substance réagit avec la plus grande facilité avec les bases primaires ou secondaires, grasses ou aromatiques, en donnant des rosindulines du type

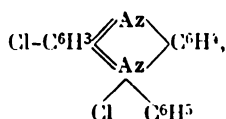


Phénylrosinduline. — S'obtient par l'action de l'aniline sur la base azonium chlorée. — F. 236°, feuillet brun rougeâtre à reflet verts.

Méthylrosinduline. — S'obtient par l'action de la méthylamine sur la base ammonium chlorée. Rendement théorique, F. 180-181° — Se dissout en vert dans H²SO⁴. — Le nitrate crist. le mieux a servi pour les analyses.

Éthylrosinduline. — A été préparée de même, F. 181°.

Chlorure de chlorophénylphénazonium. — On dissout 1 mol. d'aposafranone dans un excès d'oxychlorure de phosphore, puis on ajoute 1 mol. de Ph.Cl³. — On élimine les dérivés phosphorés et fait crist. dans un mélange d'alcool et d'éther :



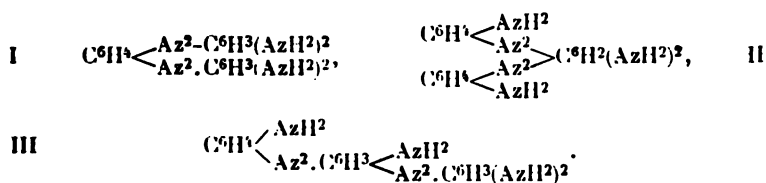
Petits crist. durs, très solubles dans H²O. — Réagissent avec les bases primaires ou secondaires à la façon du dérivé C⁶H³ClAz²Cl

Phénylaposafranine C⁶H⁵-Az=C⁶H³<Az>C⁶H⁴. — S'obtient par l'action de l'aniline sur le chlorure de chlorophénylphénazonium. On précipite la base par AzH³. F. 201°. — Se dissout en violet dans H²O et en vert dans H²SO⁴.

G. F. JAUBERT.

Sur le brun Bismarck; E. TAÜBER et F. WALDER (*D. ch. G. t. 30*, p. 2111; 27.9.97). — La composition du brun Bismarck appelé aussi vésuvine ou brun de phénylène, qui appartient à ce

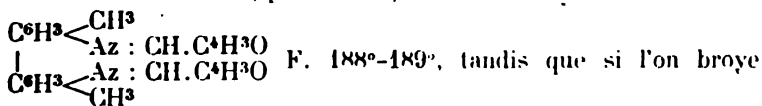
nant aux plus anciennes couleurs organiques artificielles, n'est pas encore complètement déterminée. Les recherches faites à ce sujet ont d'abord montré que le brun Bismark du commerce, et même celui qu'on prépare dans les laboratoires, est constitué par un mélange. Les auteurs, dans le but d'apprendre à connaître le triamidoazobenzène, qui est à considérer dans ces recherches, ont préparé du brun Bismarck par une synthèse rationnelle, c'est-à-dire en diazotant la monoacétyl-m.-phénylène-diamine, puis en copulant avec la m.-phénylène-diamine; la matière colorante a été ensuite désacétylée. En examinant diverses matières colorantes, ils en ont extrait un produit crist. qui correspondrait à la phénylène-disazo-m.-phénylène-diamine, pour laquelle on peut admettre, en tenant compte de son mode de formation, l'une des trois formules suivantes :



Quant au triamidoazobenzène, il n'a pu être obtenu qu'en employant 3 mol. de m.-phénylène-diamine, 4 mol. HCl et 2 mol. NaAzO². Les auteurs n'ont pas pu constater sa présence dans le brun Bismack du commerce. Il crist. dans l'eau chaude en aigu. F. 144°; il est facilement soluble dans l'alcool et l'éther, assez soluble dans le benzène bouillant, insoluble dans l'éther de pétrole.

La matière colorante disazoïque retirée du brun Bismack fond à 136°; elle crist. aussi avec du benzène de crist. 118°; ce composé correspond à la formule $(\text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{Az}^4)^3 + (\text{C}^6\text{H}^6)^2$. Les auteurs se proposent d'en déterminer la constitution. F. REVERDIN.

Action du furfural sur les p.-diamines; Robert EHRHARDT (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2012; 27.9.97). — Lorsqu'on chauffe 1 mol. de tolidine fraîchement distillée avec 3 molécules de furfural au bain d'huile à 100°, puis à 180°, on obt. une *difurfuraltolidine*



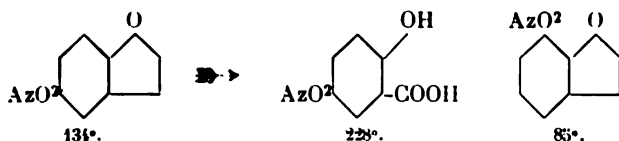
ensemble la tolidine et le furfural le mélange se prend en donnant lieu à la formation d'un produit d'addition qui, chauffé avec HCl,

feuillets, F. 72-73° $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{OC}^2H^5 \\ \text{Az} = CH.C^4H^3O \end{smallmatrix}$. Ce c
 lement soluble dans l'éther, l'alcool, la ligroïne, p
 dans l'eau. Il est stable envers l'eau bouillant
 étendus, tandis que les acides étendus le transfor
 à chaud en furfurol et sel correspondant de phé
 tionne facilement le brome et l'iode.

Action du furfurol sur les hydroxylamin
 (note préliminaire); **Robert EHRHARDT** (*D. ch. C*
 27.9.97). — De même que la formaldéhyde réagi
 hydroxylamine en solution acide pour donner l'alco
 minobenzylque $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{AzH.OH} \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{smallmatrix}$ qui, diazoté, fo
 tion la p.-oxybenzaldéhyde, de même le furfu
 hydroxylamines aromatiques en présence d'alcali.
 par ex. le furfurol sur la phénylhydroxylamine il se

naison du furfurol, la *furfurolphénylazoxime* C^6H^4
 analogue à la benzylidène-phénylazoxime de B
 substance crist. dans la ligroïne en aig. soye
 elle est facilement soluble dans l'éther, l'alcool, c
 ble dans la ligroïne et l'eau. Une ébullition prolongée
 en partie ainsi que l'exposition à la lumière.

est, comme on le sait, très sensible à l'action des acides minéraux concentrés, qui la transforment facilement en résines ou en produits amorphes; les oxydants tels que l'acide chromique ou le permanganate la brûlent complètement ou ne l'attaquent pas; mais l'auteur a trouvé que l'acide nitrique conc. fournit deux nitrocoumarones isomères et un produit d'oxydation bien défini. La monobromo et la monochlorocoumarone donnent de même des dérivés nitrohalogénés, mais on n'a pas réussi à les transformer en dérivés amidés. Les deux nitrocoumarones isomères se distinguent par leur solubilité dans l'alcool et par leur F. Celle qui fond le plus haut, à 134°, correspond à un acide nitrosalicylique f. 228° qui prend en même temps naissance; on n'a pas pu isoler d'acide correspondant au produit fusible le plus bas, à 85°. Les constitutions de ces combinaisons sont très probablement les suivantes :



La *nitrobromcoumarone* $\text{C}^8\text{H}^4\text{OBr}.\text{AzO}^2$, préparée par l'action de HAzO^3 de $D = 1.41$ sur la monobromcoumarone, crist. dans l'alc. étendu en longues aig. brillantes, jaune rouge, F. 132°.

La *nitrochlorcoumarone* $\text{C}^8\text{H}^4\text{OCl}.\text{AzO}^2$, obtenue d'une manière analogue, est en aig. fines F. 147°. Les eaux-mères alcooliques de la crist. renferment une substance à plus basse qui n'a pas encore été examinée, mais l'auteur n'a pas retrouvé dans les produits de la réaction des acides comme dans la nitration de la coumarone elle-même.

F. REVERDIN.

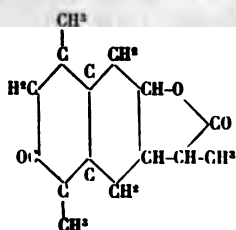
Sur l'isomérisie cis-trans dans la série terpénique ; **Al. GINZBERG** (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 267; 1897, fasc. 4). — Considérations théoriques par lesquelles l'auteur cherche à expliquer certains phénomènes d'isomérisie et, en particulier, la différence des pinolglycols obtenus au moyen du pinol, l'un par Wallach en passant par le composé bromé, l'autre par Wagner en oxydant à l'aide du permanganate.

A. CORVISY.

Constitution de l'oxysantonine ; **D. Lo MONACO** (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 87; 18.8.97). — Jaffé, en examinant l'urine de chiens ayant absorbé de la santonine, y a décelé la présence d'une oxysantonine $\text{C}^{15}\text{H}^{18}\text{O}^4$, qu'il a démontré contenir encore l'anneau

lactonique de la santonine. — atomes d'oxygène de l'oxysant parée d'après la méthode de indiquées par ce dernier.

L'oxysantonine donne, par phénylhydrazine, une hydrazone soyeuses jaunes F. 264-265°, et acétylé $C^{13}H^{17}O^4-CO.CH^3$, et l'alcool, le chloroforme, l'éth insolubles dans H^2O . — L'aut formules suivantes pour la sa



Santonine.

Sur la β -oxycellulose; B.

9.97). — La β -oxycellulose, c que la cellulose, résulte d'une qu'ici, les recherches effectuées principalement analytiques. Cependant, on a proposé de la considérer comme cellulose délinée. L'auteur, a tenté d'isoler quelq. dérivés et d'étudier les produits de leur action qu'il a rencontrées, il n'a obtenu qu'un benzoate et deux nitrates, dont il a décrit celui de la β -oxycellulose. Il décrit un produit retenant énergiq. les ac., sol. dans l'eau, de prop. ac. et fournissant u

Le benzoate ne fond pas et ne donne aucun témoignage de sa pureté. Si c'était la cellulose délinée, elle ne possède pas toutes les propriétés de la cellulose. Ainsi, elle est ins. dans l'eau, et par digestion plus ou moins prolongée, elle se dissout par leur solub. dans l'ac. acét.

jaune, ils donnent un corps qui n'est pas non plus la β -oxycelulose.

Les données analytiques ne sont pas encore assez nombreuses pour attribuer une formule certaine à la subst. mère de ces sels.

H. COPAUX.

Sur la bixine; Karl G. ZWICK (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1972; 27.9.97). — L'auteur a obtenu la bixine cristallisée de la manière suivante : le rocou duquel on retire cette matière colorante a été réduit en poudre fine ; après avoir été bien desséchée, cette poudre additionnée de chloroforme de manière à l'humecter légèrement, a été portée dans un appareil à extraction et chauffée au réfrigérant ascendant pendant 24 heures. L'extract après distillation du chloroforme a été bien séché et traité avec de la ligroïne légère dans un appareil de Soxhlet pendant 4 à 6 heures. Le résidu débarrassé de la ligroïne en le séchant au B.-M. a été extrait avec du chloroforme jusqu'à ce que celui-ci passe incolore ; la partie crist. se dissout la dernière. Les cristaux retirés du chloroforme ont été filtrés après refroidissement, séchés à l'air, puis au B.-M. et lavés à la ligroïne. Les cristaux desséchés ont encore été extraits dans un appareil Soxhlet au moyen du chloroforme. Ils présentent tous les caractères décrits par Etti et donnent à l'analyse des chiffres qui correspondent bien à la formule donnée par cet auteur. L'auteur du présent mémoire se réserve la suite des recherches sur la bixine.

F. REVERDIN.

Détermination qualitative et quantitative du sucre dans l'urine; A. CARPENÉ (*L'Orosi*, t. 20, p. 157; avril 1897). — L'auteur détermine le sucre sous forme de glucosate de Ba. — Ce sel possède non pas la formule $(C_6H^{11}O_6)_2Ba$, que lui a attribué à faux Mayer, mais la formule $(C_6H^{10}O_6)Ba$.

G. F. JAUBERT.

Détermination iodométrique du sucre; G. ROMIJN (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 349-359). — La méthode est basée sur ce fait qu'une solution alcaline de I dans KI oxyde peu à peu les aldoses et reste sans action sur les cétooses. L'auteur emploie une solution contenant dans 25 cc. 1 gr. borax et autant de I qu'il est nécessaire pour décolorer 30-33 cc. d'hyposulfite 1/10 normal. On verse cette liqueur dans la solution étendue de sucre (0^{gr},150 sucre dans 50 cc. d'eau environ), on ajoute 1^{gr},5 de CII (D = 1,126), on chauffe à l'étuve à 25° pendant 17-20 heures et l'on titre I restant. Les

résultats sont très approchés et comportent, suivant les circonstances, de 98,6 à 100,9 0/0 de la quantité employée.

G. WYROUBOFF.

Détermination de différentes espèces de sucre ; Arthur BORNTRAGER (*Staz. sperim. agric. ital.*, t. 30, p. 325). — L'auteur a fait des déterminations de sucre comparatives sur divers moûts de vin, soit par la méthode polarimétrique, soit par la méthode gravimétrique (Fehling-Soxhlet).

G. F. JAUBERT.

Une nouvelle méthode d'analyse quantitative du sucre ; Édouard PFLUGER (*Pflüger's Archiv*, t. 66, p. 635). — Dans un verre à précipités d'une contenance de 300 cc., on verse 30 cc. d'une solution de sel de Seignette préparée d'après la méthode d'Allihn ; puis 30 cc. d'une solution de sulfate de cuivre (cette solution a été préparée en dissolvant, dans 500 cc. d'eau, 34^{gr},6 de sulfate de cuivre à 5 moléc. d'eau) ; puis 60 cc. d'eau, puis 25 cc. du liquide sucré à analyser. On recouvre le verre à précipités d'un verre de montre, la convexité tournée en bas, et on le plonge à moitié dans un B.-M. bouillant pendant trente minutes. Aussitôt après avoir retiré du B.-M., on ajoute 145 cc. d'eau froide et on jette sur un filtre d'asbeste préalablement pesé. On lave dans 100 cc. d'eau pour entraîner la solution cuivrique, puis 2 fois avec de l'alcool à 96 0/0, puis 2 fois avec de l'éther anhydre ; on dessèche alors à 120°, on laisse refroidir, on pèse et on calcule le cuivre.

M. ARTHUS

Cause d'erreur dans la détermination de l'extrait sec d'un vin ; Giuseppe GELM (*Staz. sperim. agric. ital.*, t. 30, p. 391). — Voir mémoire original.

G. F. JAUBERT.

Analyse de l'essence de citron ; H. SOLDAINI et E. BERTÉ (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, II, p. 25 ; 18.8.97). — Déjà paru dans *L'Orosi*.

G. F. JAUBERT.

Statistique des vins d'Allemagne (pour 1894) (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 413-496). — Ce travail a été fait par une commission spéciale et renferme un grand nombre de tableaux résumant les analyses et indiquant avec détail la provenance des différents vins.

G. WYROUBOFF.

CHIMIE GÉNÉRALE ET MINÉRALE.

Sur un procédé de dessiccation des matières organiques ; C. C. PARSONS (*Journ. of Am. Chem. Soc.*, t. 19, p. 388 ; 18.3.97).

— L'auteur emploie un procédé spécial pour doser l'humidité dans certaines matières organiques, telles que les savons, la graisse de laine, etc. Ce procédé consiste à chasser l'humidité au moyen de paraffine bouillante. On chauffe dans une étuve à 240° une certaine quantité de paraffine (éb. = 550°, d. = 0,920) contenue dans un verre à ppté. Au bout d'une heure, on pèse la paraffine et on introduit la substance pesée. Il se produit une effervescence résultant du dégagement de H²O. Lorsque celle-ci est calmée, on remet le verre dans l'étuve, pendant une demi-heure. Après refroidissement, on pèse de nouveau, et on calcule l'humidité par différence. Ce procédé a l'avantage de protéger la substance du contact de l'air qui pourrait la décomposer à la température à laquelle on opère.

P. FREUNDLER.

Contribution à l'étude des explosions ; C. HOITSEMA (*Zeit. physik Ch.*, t. 21, p. 137-148). — L'oxalate d'argent, chauffé au-dessus de 140°, se décompose en Ag et 2CO² ; la vitesse de cette réaction, qui est du 1^{er} ordre, a été déterminée par l'auteur. Jusqu'à 165°, la constante est très petite, elle croît ensuite rapidement jusqu'à 190°, température à laquelle le corps explose. Les vitesses de décomposition du sulfure d'azote et des cyanates de Hg et d'Ag n'ont pu être déterminées ; dans le premier cas, la réaction est trop rapide, et dans les deux autres cas les produits de décomposition ne sont pas les mêmes que s'il y a explosion.

P. DUTOIT.

Sur la symétrie cristalline ; V. v. LANG (*Zeit. physik Ch.*, t. 21, p. 193-224). — L'auteur rappelle la nomenclature des 32 groupes cristallographiques principaux, qu'il a proposée depuis un certain nombre d'années (*Lehrbuch der Krystallographie*, Vienne, 1866).

P. DUTOIT.

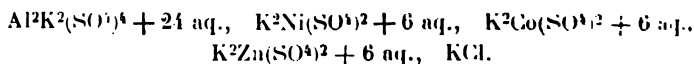
Contribution à l'étude de l'isomorphisme XII ; J. W. RETGERS (*Zeit. physik Ch.*, t. 20, p. 481-546). — Le glucinium, primiti-

vement classé dans les métaux trivalents, a été considéré ensuite comme isomorphe avec les métaux du groupe du Mg ; cependant un certain nombre de faits contredisent cette opinion. Les sulfates de Gl et de Mg cristallisent séparément, tandis que les autres sulfates du groupe Mg sont isomorphes. Le silicate de Gl (Phénakite) cristallise également pur, sans contenir du Fe ou du Mg comme le silicate de Zn. Dans les minéraux du type $3R^2SiO_4 + RS$ ($R=Gl, Mg, Fe, Zn$), les proportions de silice et de glucine sont toujours constantes, tandis que les proportions de MgO , Fe et ZnO sont très variables, ce qui indique une combinaison et non un mélange isomorphe. Les volumes moléculaires de GlO et de ZnO sont dans les proportions de 1-1,8 alors que, d'après la règle générale, les volumes moléculaires des corps isomorphes sont sensiblement égaux. L'auteur a fait cristalliser des mélanges de sulfate de Gl avec des sulfates de Cu, de Ni et de Fe ; contrairement aux observations de Klatzno, il n'a, dans aucun de ces cas, pu obtenir de mélange isomorphe. Tous ces faits semblent bien établir que les sels de Gl ne sont pas isomorphes avec les sels du groupe du Mg.

L'auteur insiste sur l'importance des figures de corrosion dans la détermination de l'isomorphisme. Les corps isomorphes, attaqués par le même caustique, présentent toujours les mêmes figures de corrosion ; cependant, il peut arriver que des corps non isomorphes présentent aussi les mêmes figures de corrosion ; c'est le cas du zircon et du rutile, par ex. Le mémoire contient encore la récapitulation des mélanges anormaux (solutions solides) observés jusqu'à ce jour.

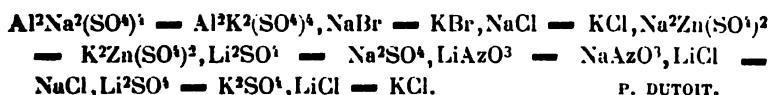
P. DUTOIT.

Sur l'isomorphisme des sels alcalins ; R. KRICKMEYER (*Z. physik. Ch.*, t. 21, p. 54-90). — Les déterminations de l'auteur ont été effectuées par la méthode de M. Retgers, basée sur le fait que la densité des mélanges isomorphes est une fonction additive de la densité des composants du mélange. Les sels de potassium suivants ont été trouvés isomorphes avec les sels ammoniacaux correspondants :



Les phosphates de K et de AzH^4 cristallisent difficilement ensemble, et les tartrates ne sont pas isomorphes. Dans tous les mélanges de sels de Na, K et Li qui ont été étudiés, les composants ont cristallisé séparément, en sorte qu'il ne paraît pas légitime de

classer ces éléments dans un groupe isomorphe. Voici la liste de ces mélanges :



Études sur les poids atomiques; J. H. RYDBERG (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 14, p. 66-102; 20.2.97). — L'auteur développe dans ce mémoire, avec de nombreux exemples à l'appui, les propositions suivantes, relatives aux nombres qui expriment les poids atomiques des éléments, propositions déjà énoncées par lui, pour la plupart, dans un mémoire suédois antérieur (*Bihang t. k. Vetensk. Akad. Handl.*, 1886, t. 11, n° 13) :

1° Les poids atomiques des éléments sont des nombres déterminés, invariables, qui représentent les rapports existant entre les masses mécaniques des atomes et une unité arbitrairement choisie;

2° Ils forment une série discontinue de nombres, qui correspondent à un nombre déterminé d'éléments dont les propriétés varient périodiquement;

3° La valeur moyenne des différences entre deux poids atomiques successifs est à peu près constante;

4° Les poids atomiques des éléments ne sont pas des multiples exacts de celui de l'hydrogène; mais les plus petits d'entre eux (jusqu'à celui du fer inclusivement, autrement dit ceux qui sont inférieurs à 57) s'en rapprochent trop pour que ce voisinage puisse être attribué au hasard;

5° Les poids atomiques supérieurs à 57, au contraire, ne manifestent aucune tendance à être voisins de nombres entiers;

6° Les poids atomiques inférieurs à 57 peuvent être représentés par la somme $P = N + D$ de deux termes, un nombre entier N et une différence D , qui est petite par rapport à l'unité;

7° Les nombres entiers N ainsi définis sont en général de la forme $4n - 1$ pour les éléments de valence impaire, $4n$ pour les éléments de valence paire, n étant un nombre entier;

8° Les propriétés des éléments sont des fonctions périodiques de ce nombre n : la longueur des grandes périodes est définie par une différence de 11 unités entre les valeurs extrêmes de n ;

9° Si l'on désigne par M le numéro d'ordre des éléments rangés par ordre de poids atomiques croissants, les éléments pour lesquels

M est impair ont une valence impaire, et leur nombre entier N est impair et égal à $2M + 1$; les éléments pour lesquels M est pair ont une valence paire, et leur nombre entier N est pair et égal à $2M$;

10° Les valeurs des différences D sont des fonctions périodiques de n . Dans chaque grande période relative soit aux éléments de valence paire, soit aux éléments de valence impaire, ces valeurs présentent deux maxima, dont le second est plus fort que le premier, et deux maxima;

11° Dans les recherches relatives au système périodique des éléments, il convient de prendre comme variables indépendantes, non plus les poids atomiques, mais leurs numéros d'ordre, que nous avons désignés plus haut par M ;

- 12° L'hydrogène possède une place exceptionnelle en dehors de la série des autres éléments.

Nous renverrons au mémoire original pour le détail des démonstrations de chacune de ces propositions.

M. VÉZES.

Conductibilité électrique des solutions de quelques sels et acides dans l'alcool méthylique; N. ZELINSKY et S. KRAPIWIN (*Zeit. physik Ch.*, t. 24, p. 35-52). — Ce mémoire contient un grand nombre de mesures de conductibilités moléculaires, de sels et de composés organiques, en sol. aq. et en sol. méthylique. Les bromures et iodures de potassium et d'ammonium sont, en sol. méthylique, de forts électrolytes, dont la conductibilité, à $v = 512$, n'est que de 30 0/0 env. inférieure à celle qu'ils possèdent dans l'eau. L'addition d'eau à l'alcool méthylique diminue la conductibilité de ces corps. Les sels halogénés d'ammonium tétrasubstitués ont, en sol. méthylique, sensiblement la même conductibilité qu'en sol. aqueuse; il en est de même des nitrates et chlorhydrate d'éthylmenthylamine, des iodures de triméthylsulfine, de triéthylsulfine, d'étain diéthyle et d'étain triéthyle; au contraire, les acides iodique et oxalique sont de mauvais conducteurs. Les composés CCl_3 , COOH , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnI}_2$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnI}$, dissous dans l'alcool méthylique, suivent la loi de dilution d'Ostwald.

P. DUTOIT.

Études sur les électrodes en peroxydes; O. F. TOWER (*Zeit. physik Ch.*, t. 24, p. 90-92). — Par suite d'une erreur de calcul, les valeurs de la dissociation de quelques sels acides, déterminées précédemment par l'auteur (*Zeit. phys. Ch.*, t. 18, p. 17), doivent être changées. Le mémoire contient les résultats corrigés, qui ne concordent plus avec ceux de M. Trevor.

P. DUTOIT.

Etudes sur les électrodes en peroxydes ; W. A. SMITH (*Zeit. physik Ch.*, t. 21, p. 93-107). — L'auteur constate que la formule de M. Tower ne permet pas d'obtenir des valeurs exactes de la dissociation ; pour l'acide succinique, par ex., elles sont notablement trop fortes. En outre, un certain nombre d'acides ne donnent pas une force électromotrice constante, et la méthode de M. Power est inapplicable dans ce cas. La dissociation des acides qui donnent des différences de potentiel constantes, peut être calculée avec une certaine précision, si l'on remplace, dans la formule $\pi = 0.02908(\log m^+c^+ - \log m'^+c'^+)$, l'exposant 4 par une variable comprise entre 3,4 et 3,7. Cependant cette formule empirique est encore peu exacte.

P. DUTOIT.

Sur la théorie des piles à liquides ; J. M. LOVEN (*Zeit. physik Ch.*, t. 20, p. 593-600). — L'auteur calcule les différences de potentiel entre deux solutions isoosmotiques de différents électrolytes dont les anions sont monovalents, tandis que le cation de l'une est monovalent et celui de l'autre bivalent ; la formule de M. Plank, établie pour les électrolytes de même valence, devient alors dans ce cas

$$E_2 - E_1 = 0,0002 T \cdot \frac{3v_1 - 2v_2 + v}{3v_1 - 4v_2 + v} \log \frac{3(v_1 + v)}{4(v_2 + v)}$$

v_1 et v_2 étant les vitesses de migration des cations et v celle de l'anion. Des mesures sur les différences de potentiel

$$\text{sol. } \frac{n}{100} \text{ HCl ; } \quad \text{sol. } \frac{n}{100} \text{ BaCl}_2 ; \quad (\text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2, \text{ZnCl}_2)$$

ont donné des valeurs qui sont de même ordre que celles calculées par la formule précédente.

P. DUTOIT.

Pressions osmotiques de l'éther et du chloroforme dans les cellules nerveuses pendant la narcose ; H. BRESER (*Zeit. physik Ch.*, t. 21, p. 108-112).

Influence de la constitution chimique de composés organiques sur leur faculté de former des solutions solides ; F. GARELLI (*Zeit. physik Ch.*, t. 21, p. 113-126). — Ce mémoire contient la récapitulation d'un certain nombre de travaux déjà analysés à cette place (voir *Bull. Soc. Chim.*, t. 16, p. 1091, 1219, 1264 ; t. 18, p. 520).

P. DUTOIT.

Sur un équilibre instable de solutions salines ; A. BLU-NECKE (*Zeit. physik Ch.*, t. 20, p. 586-592).

Sur la théorie des états correspondants ; G. BAKKER (*Zeit. physik. Ch.*, t. 21, p. 127-133). — La théorie des états correspondants de M. Van de Waals permet de prévoir un certain nombre de lois auxquelles sont soumis les corps à des états correspondants, en particulier que : 1° l'entropie moléculaire est égale, 2° les chaleurs spécifiques sont inversement proportionnelles au poids moléculaire, 3° l'énergie moléculaire et l'énergie moléculaire libre sont proportionnelles à la température critique, 4° la vitesse du son est directement proportionnelle à la température critique et inversement proportionnelle au poids moléculaire. P. DUTOIT.

Contribution à la détermination des poids moléculaires. IV. E. BECKMANN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 21, p. 239-256). — Le dernier modèle de cryoscope proposé par l'auteur a été modifié de manière à soustraire les dissolvants hygroscopiques, comme l'acide acétique et le phénol, à l'action de l'humidité. Dans ce but, l'appareil est hermétiquement fermé, et l'agitateur, en fer recouvert de platine mis en mouvement par un électro-aimant. — Les perfectionnements apportés à l'ébullioscope consistent dans le remplacement du manchon de vapeur par un manchon d'air, ce qui rend l'appareil d'un usage plus courant. La surchauffe est évitée par des tétraèdres de platine qu'on ajoute par petites quantités jusqu'à ce que la température d'ébullition soit constante. — On trouvera dans le même original la description détaillée des appareils et de quelques déterminations ébullioscopiques. P. DUTOIT.

Transformation spontanée de l'oxygène en ozone ; W. SUTHERLAND (*Phys. Mag.*, t. 43, p. 201-214; 1.3.97). — Mémoire exclusivement théorique. Les anomalies observées par Bohr (*Wied. Ann.*, t. 27) dans la compressibilité de l'oxygène aux pressions inférieures à 0^{mm},7 de Hg peuvent s'expliquer d'après la théorie cinétique des gaz en admettant la transformation de l'oxygène en ozone O³. L'auteur signale, sans s'y arrêter, l'in vraisemblance au point de vue chimique, de cette hypothèse. LE CHATELIER.

Sur la variation de la forme cristalline du chlorure de sodium, relativement à la composition des dissolutions dans lesquelles le sel cristallise ; P. ORLOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 715 à 774; fasc. 8, 1896). — Après avoir fait l'historique des travaux antérieurs, l'auteur décrit quelques expériences sur les solutions aqueuses du chlorure de sodium.

desquelles il paraît résulter que l'hydrate $\text{NaCl} + 10\text{H}^2\text{O}$ n'existe pas.

Ensuite il décrit les nombreuses expériences qu'il a exécutées pour déterminer l'influence qu'exerce sur la forme crist. du chlorure de sodium la présence de diverses substances dans la dissolution. Il a principalement étudié l'effet des corps qui ne font pas la double décomposition avec le chlorure de sodium, tels que l'acide chlorhydrique, les chlorures et les sels de soude.

Lorsque le chlorure de sodium se dépose d'une sol. contenant une proportion suffisante de l'un de ces corps, au lieu de cubes purs, on obtient d'autres formes du système cubique, le plus souvent des octaèdres ou des cubes portant les facettes de l'octaèdre ou du dodécaèdre rhomboïdal. On a observé ces effets avec l'acide chlorhydrique, la soude, les chlorures de calcium, de fer (Fe^2Cl^6), d'aluminium, de chrome (Cr^2Cl^6), de manganèse, de nickel, de cadmium, de mercure (HgCl^2), d'antimoine (SbCl^3), de bismuth (BiCl^3), de plomb, d'étain. Les chlorures de cobalt, de magnésium et de zinc n'ont jusqu'ici donné que des résultats négatifs.

La présence des carbonate, phosphate, borate de sodium, de phosphate ammonico-sodique peut provoquer l'apparition de nouvelles formes. Il en est de même de l'urée, du glycocolle, de certains émétiques.

Il semble que tous les corps qui, par leur présence, sont capables de modifier la forme crist. du chlorure de sodium, jouissent d'une propriété commune, celle de se combiner à un des composants de la solution de chlorure de sodium, soit à l'eau en donnant des hydrates, soit à NaCl en donnant des sels doubles, soit même aux deux à la fois. L'affinité pour l'eau de HCl , NaOH , CaCl^2 , Fe^2Cl^6 , Al^2Cl^6 , Cr^2Cl^6 (en présence de traces de CrCl^3), MnCl^2 , NiCl^2 est démontrée par la chaleur de dissolution; la chaleur de dissolution est moindre pour CdCl^2 , HgCl^2 , SnCl^2 , SbCl^3 , BiCl^3 , PbCl^2 , mais on doit admettre qu'en présence de NaCl il se forme des sels doubles, dont plusieurs sont connus à l'état solide; l'urée, le glycocolle donnent des combinaisons avec NaCl , de même Na^2HPO^4 (avec un excès d'acide phosphorique), $\text{Na}^2\text{Bo}^4\text{O}^7$ (avec un excès d'acide borique), $\text{Ba}(\text{SbO})^2(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6)^2$ mélangé à $\text{Na}(\text{SbO})\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6$, réagissent sur NaCl .

La présence de ces corps dans la solution de NaCl altère profondément les propriétés du milieu; dans la solution pure, on peut admettre que NaCl se dépose par décomposition de son hydrate $\text{NaCl}, 2\text{H}^2\text{O}$, tandis que dans les mélanges en question et dans des conditions de concentration convenable, NaCl déposé provient de

la décomposition de combinaisons autres que l'hydrate et différentes avec chaque substance.

A. CORVIST.

Sur l'hydrolyse du chlorure ferrique ; H. M. GOODWIN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 21, p. 1-15). — L'auteur s'est proposé de suivre par des mesures de conductibilités électriques, les transformations que subissent, avec le temps, des solutions neutres de FeCl_3 , à différents titres (0.3 n. à 0.0001 n.). On constate : 1° que la conductibilité moléculaire de solutions diluées augmente avec le temps, et cela d'autant plus rapidement que la solution est plus diluée ; 2° que le temps nécessaire pour que la réaction commence augmente avec la concentration ; 3° que l'équilibre final a lieu après des temps qui varient énormément suivant la concentration (3 heures pour une sol. 0.0001 n. et une semaine pour une sol. 0.0008 n.) ; 4° que la réaction s'effectue d'abord lentement, puis la vitesse s'accélère et passe par un maximum. Ces phénomènes, ainsi que les phénomènes de coloration observés déjà par MM. Antoni et Giglio, peuvent s'expliquer par l'hypothèse suivante : en diluant une sol. conc. de FeCl_3 , il y aurait hydrolyse d'ap. l'équation $\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{++} + \text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$, le ion FeOH^{++} étant incolore ; ensuite il se formerait la combinaison colloïdale fortement colorée $(\text{Fe}(\text{OH})_3)_x$.

P. DUTOIT.

Remarques sur la loi de la vitesse de réaction entre le chlorure ferrique et le chlorure de zinc ; A. A. NOYES (*Zeit. physik. Ch.*, t. 21, p. 16). — Cette réaction est, d'après M. Noyes (*Zeit. physik. Ch.*, t. 16, p. 546), du 3° ordre, tandis que M. Kortright admet que la réaction est du 2° ordre et que les écarts que l'on observe par cette formule proviennent de l'hydrolyse du FeCl_3 . — L'auteur constate que les recherches de M. Goodwin (voir préc. extrait) démontrent qu'à la concentration dont il s'agissait (0.05 n.), l'hydrolyse du FeCl_3 n'est que de 2 0/0, ce qui infirme les conclusions de M. Kortright.

P. DUTOIT.

Action du bore sur le fer ; H. WARREN (*Chem. News*, t. 75, p. 91 ; 19.2.97). — Le fer, fondu sous une couche de borax, comme cela se fait dans certains essais, se charge de quantités de Bo qui peuvent s'élever à 2 0/0.

LE CHATELIER.

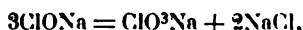
Sur la transformation des hypochlorites en chlorates ; J. BADHURI (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 13, p. 385-406 ; 10.2.97). — Les solutions d'hypochlorite dont l'auteur a étudié la transformation ont été obtenues en saturant de chlore, à une température variable

entre 25° et 33°, des solutions de soude préparées au moyen de sodium métallique, et contenant de 1,5 à 25 0/0 d'alcali. Ces solutions ont une odeur particulière, différente de l'odeur du chlore. Au moment de leur préparation, elles sont incolores, si elles sont étendues, ou jaune verdâtre, si elles sont concentrées; mais, au bout de quelques heures, elles deviennent rouges, même si elles sont conservées dans l'obscurité. L'auteur attribue ce changement de coloration à la production de permanganate de sodium, par suite de l'oxydation, par l'hypochlorite en liqueur alcaline, des silicates manganoux contenus dans le verre.

L'analyse de ces solutions, faite peu d'instants après leur préparation, montre que celles dont la teneur en alcali est inférieure à 7 0/0 ne contiennent que des traces de chlorate. L'action du chlore sur une solution étendue de soude se produit donc suivant l'équation classique

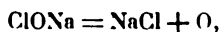


Les solutions plus concentrées contiennent une quantité sensible de chlorate, qui augmente avec la concentration et augmente aussi avec la durée de la chloruration. Ce chlorate résulte de la décomposition partielle de l'hypochlorite pendant la chloruration, décomposition qui se produit suivant l'équation



et qui est retardée par un excès d'alcali.

L'influence du temps sur cette transformation de l'hypochlorite en chlorate a été étudiée pendant environ trois mois, au moyen de quelques-unes de ces solutions, conservées en tube scellé, à la température ordinaire (25-28°), tantôt à l'obscurité, tantôt en présence de lumière jaune, orangée ou rouge. Dans tous les cas, il y a destruction partielle de l'hypochlorite; la lumière paraît exercer une certaine influence sur cette décomposition, qui est plus marquée en lumière rouge que dans l'obscurité, plus marquée encore en lumière jaune: les rayons les plus réfrangibles se sont montrés les plus actifs. Cette décomposition fournit comme produits principaux du chlorate et du chlorure, conformément à l'équation citée plus haut; mais elle donne lieu aussi, au bout d'un certain temps quand il s'est déjà formé une quantité sensible de chlorate, à la réaction secondaire



qui met en liberté un peu d'oxygène. Un abaissement de pression facilite le dégagement de ce gaz.

... et de l'oxygène, qui exprime la stabilité maxima, varie un peu avec la proportion d'acide et de l'alcali libre contenus dans cette solution. Les produits de cette décomposition sont les mêmes que plus haut : de l'acide chlorate, puis de l'oxygène libre, dont la proportion par rapport à l'oxygène du chlorate, croît notablement avec le temps. Elle croît aussi avec la dilution.

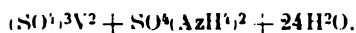
Parmi les méthodes analytiques employées dans ce travail, nous citerons seulement les deux suivantes, qui permettent de doser les hypochlorites et les chlorates. La première consiste à chauffer le mélange avec un excès d'acide phosphorique, qui n'attaque que l'hypochlorite; il se dégage de l'hypochloreux, que l'on entraîne par un courant de gaz carbonique dans une solution d'iodure de potassium, et l'on dose l'iode libéré avec du sulfite de sodium. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique et l'on chauffe de nouveau : le chlorate se décompose avec dégagement de chlore, que l'on redonne avec du potassium et que l'on dose comme plus haut. Des expériences préliminaires ont montré que cette méthode permet de doser avec exactitude l'hypochlorite et le chlorate. Il a été vérifié directement que la distillation de l'acide phosphorique ou chlorhydrique ne produit rien.

La seconde méthode consiste à doser l'hypochlorite

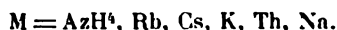
Acide hypoiodoux; R. TAYLOR (*Chem. News*, t. 75, p. 37; 26.2.97). — Confirmation des anciennes expériences de Schönbein sur les conditions de formation IOH par l'action ménagée de solutions alcalines sur les solutions aqueuses d'iode. LE CHATELIER.

Sur les aluns de vanadium; A. PICCINI (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 11, p. 106-115, et t. 13, p. 111-146; 10.2.97). — La place occupée par le vanadium dans la classification périodique des éléments conduit à prévoir une grande analogie entre son sesquioxyde et celui du chrome; mais cette analogie est malaisée à mettre en évidence, au moins en ce qui concerne les combinaisons cristallisables par voie humide, à cause de la difficulté d'obtenir, par les méthodes ordinaires, des solutions de sesquioxyde de vanadium, et à cause du peu de stabilité de ces solutions. En particulier, l'existence d'aluns de sesquioxyde de vanadium, qui serait une preuve capitale de cette analogie, a été niée par Petersen (*Journ. f. prakt. Ch.*, 2^e série, t. 40, p. 62) à la suite d'infructueux essais de préparation.

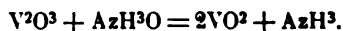
L'auteur a réussi, néanmoins, à préparer une série de ces aluns, grâce à l'emploi d'une méthode électrolytique. L'alun ammoniacal, par exemple, se prépare à partir du métavanadate d'ammonium VO^3AzH^4 , que l'on met en suspension dans de l'acide sulfurique étendu, et que l'on agite avec une solution saturée de gaz sulfureux. Quand la substance est presque complètement dissoute, l'acide vanadique étant réduit à l'état de bioxyde VO^2 , on chauffe le mélange au B.-M., de manière à éliminer l'excès de gaz sulfureux, et l'on soumet le liquide bleu obtenu, préalablement filtré, à la réduction électrolytique, en le mettant en contact avec une électrode négative de grande surface, dans un voltamètre parcouru par un courant faible mais constant. On se sert, dans ce but, de l'appareil très simple déjà employé par l'auteur dans des recherches antérieures (*Gazz. Chim. ital.*, t. 22, p. 62), appareil dans lequel l'électrode négative est constituée par la face intérieure d'une capsule de platine. Au bout d'une quarantaine d'heures, la couleur du liquide étant passée du bleu au vert, on le filtre de nouveau et on l'évapore dans le vide jusqu'à cristallisation. On obtient ainsi des cubo-octaèdres réguliers, de couleur violette, mais moins foncés que l'alun de chrome, notablement plus solubles que lui. Ils correspondent à la formule



Les autres aluns de vanadium ont été préparés d'une façon analogue, mais à partir de l'acide vanadique, que l'on transforme de même au moyen de l'acide sulfureux en présence d'acide sulfu-



L'auteur a cherché à obtenir par le même procédé d'hydroxylamine; mais l'expérience lui a montré que sulfate d'hydroxylamine au liquide vert obtenu à électrolytique le fait rapidement passer au bleu. Le soumis de nouveau à la réduction électrolytique, mais abandonne alors par évaporation de l'alun d'où il résulte que l'hydroxylamine oxyde le sesquioxyde et le transforme en bioxyde, conformément à l'équa



Cette réaction, dans laquelle l'hydroxylamine joue un rôle, paraît se produire également avec les sesquioxides de molybdène, qu'elle transforme aussi en bioxyde.

Sur la constitution des combinaisons inorganiques.
WERNER (*Zeit. anorg. Ch.*, t. 3, p. 267-330; t. 8, p. 189-197; t. 9, p. 382-417; t. 14, p. 21-27; 20.2.97) le premier de cette importante série de Mémoires, une théorie complète des combinaisons ammoniacales définies comme résultant de l'union de l'ammoniac avec les métaux, de la même façon que le sel ammoniac est formé par l'union de l'ammoniac avec l'acide chlorhydrique.

2° Combinaisons contenant 1 molécule d'ammoniaque par atome de métal, et combinaisons dérivées de ces dernières. Exemple : le chlorure de platodiamine



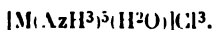
Suivant la valence de l'atome métallique, ces combinaisons pourront contenir des nombres divers de groupes acides (ions électropositifs), et par suite fourniront divers types de formules; les combinaisons de la première classe, par exemple, fourniront les trois types principaux suivants :



De ces combinaisons fondamentales dérivent d'autres composés, par substitution aux molécules de gaz ammoniac d'un nombre égal de molécules différentes, mais susceptibles de jouer le même rôle (eau, ammoniaque, composés, etc.). C'est ainsi qu'aux lutéosels du cobalt, du chrome, du rhodium et de l'iridium



correspondent les roséosels, par substitution d'une molécule d'eau à une molécule d'ammoniaque :

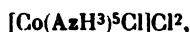


En outre, ces mêmes combinaisons fondamentales peuvent perdre de l'ammoniaque, pour donner des combinaisons qui, au premier abord, paraissent rester en dehors de la classification précédente : par exemple les sels lutéocobaltiques fournissent ainsi la série

Chlorure lutéocobaltique.....	$\text{Co}(\text{AzH}_3)_6.\text{Cl}^3$
Chlorure purpuréocobaltique.....	$\text{Co}(\text{AzH}_3)_5.\text{Cl}^3$
Chlorure praséocobaltique....	$\text{Co}(\text{AzH}_3)_4.\text{Cl}^3$
Chlorure de cobalt-triamine.....	$\text{Co}(\text{AzH}_3)_3.\text{Cl}^3$

Mais il faut remarquer que cette élimination d'ammoniaque s'accompagne d'une différenciation des trois groupes acides unis au complexe ammonio-métallique; par exemple, tandis que dans le chlorure lutéocobaltique les 3 atomes de chlore sont précipitables à froid par le nitrate d'argent, 2 seulement jouissent de cette propriété dans le chlorure purpuréocobaltique. De même, 3 atomes de chlore dans le chlorure lutéocobaltique, 2 seulement dans le chlorure purpuréocobaltique, peuvent être éliminés à froid par l'acide sulfurique, à l'état d'acide chlorhydrique. Enfin des considérations d'un ordre tout différent, basées sur la mesure des conductibilités électriques des solutions, conduisent à la même conclusion : on sait en effet que l'ordre de grandeur de la conductibilité moléculaire

laire d'un sel, pour une dilution déterminée, indique le nombre groupes acides agissant réellement comme ions électropositifs, et ce sel renferme. Or cette mesure, effectuée par Werner et Mo (Zeit. phys. Ch., t. 12, p. 35-55; et Gazz. chim. ital., t. 23, 2^e par p. 36) sur divers sels lutéocobaltiques et purpuréocobaltiques, a montré que, les premiers contenant 3 ions positifs, les seconds en contiennent que 2. Par suite, on écrira le chlorure purpuréocobaltique



le troisième atome de chlore remplaçant une molécule d'ammoniaque dans le complexe $[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]$ caractéristique des combinaisons de la première classe. De même, le chlorure praséocobaltique et le chlorure de cobalt-triammine devront être formulés



Cette persistance du complexe hexa-ammonique, plus ou moins modifié par des substitutions, est particulièrement en évidence dans la série suivante :

Chlorure lutéocobaltique.....	$[\text{Co}(\text{AzH}^3)^6]\text{Cl}^3,$
Chlorure xanthocobaltique.....	$[\text{Co}(\text{AzH}^3)^5(\text{AzO}^2)]\text{Cl}^2$
Chlorure crocéocobaltique.....	$[\text{Co}(\text{AzH}^3)^4(\text{AzO}^2)^2]\text{Cl}$
Azotite de cobalt-triammine.....	$[\text{Co}(\text{AzH}^3)^3(\text{AzO}^2)^3]$
Sel d'Erdmann.....	$[\text{Co}(\text{AzH}^3)^2(\text{AzO}^2)^4]\text{K}$
Coballonitrite de potassium.....	$[\text{Co}(\text{AzO}^2)^6]\text{K}^3$

La constitution de beaucoup d'hydrates salins peut s'expliquer facilement au moyen de cette théorie, l'eau pouvant remplacer complètement l'ammoniaque dans le complexe hexa ammonique par exemple, si l'on remarque que le chlorure violet de chrome contenant 6 molécules d'eau de cristallisation, possède 3 atomes chlore précipitables à froid par le nitrate d'argent, tandis que chlorure vert, contenant 5 molécules d'eau seulement, ne possède que 2 atomes de chlore (sur 3) jouissant de cette propriété, on écrira ces deux sels, conformément à la théorie précédente :

Chlorure violet.....	$[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^6]\text{Cl}^3$
Chlorure vert.....	$[\text{Cr}(\text{H}^2\text{O})^5\text{Cl}]\text{Cl}^2$

Enfin, la même théorie se prête aisément à l'interprétation des isoméries constatées parmi les combinaisons ammoniométalliques si l'on convient de figurer le complexe hexa-ammonique par un octaèdre régulier dont l'atome métallique occupe le centre et dont les 6 molécules d'ammoniaque occupent les 6 sommets ; il est évident

dent qu'un complexe bisubstitué, tel que celui $[\text{Co}(\text{AzH}^4)^4\text{X}^2]$ qui existe dans les sels praséocobaltiques, donnera 2 stéréoisomères différents, suivant que les deux groupes substituants X occuperont 2 sommets opposés ou 2 sommets voisins de l'octaèdre. Jørgensen a observé en effet certaines isoméries de ce genre (sels praséocobaltiques et violeocobaltiques).

Des considérations tout à fait analogues s'appliquent aux combinaisons de la deuxième classe et au complexe tétraammonique qui en forme le noyau. Ce complexe, à la différence du précédent, sera représenté par une figure plane, par un carré dont l'atome métallique occupe le centre, et dont les 4 molécules d'ammoniaque occupent les 4 sommets : un complexe bisubstitué tel que $[\text{Pt}(\text{AzH}^3)^2\text{Cl}^2]$ donnera 2 isomères de position différente, suivant que les 2 atomes de chlore occuperont 2 sommets opposés ou 2 sommets voisins. On sait qu'il existe en effet 2 composés isomériques correspondant à cette formule, le chlorure de platosamine et le chlorure de platosemidiamine.

Ces complexes fondamentaux de la première et de la deuxième classe, que l'on peut désigner par les symboles simplifiés $[\text{MA}^6]$ et $[\text{MA}^4]$, contiennent, comme on vient de le voir, des groupes substituants A de deux sortes : tantôt des molécules saturées (AzH^3 , H^2O , etc.), tantôt des groupes acides monovalents (Cl , AzO^2 , CAz , etc.). L'auteur appelle *nombre de coordination* le nombre de groupes (molécules saturées ou radicaux monovalents) que peut s'associer ainsi un atome élémentaire pour donner lieu à un complexe de ce genre. Ce nombre dépend de l'élément considéré : pour les métaux susceptibles de fournir des combinaisons ammoniacales, il résulte de tout ce qui précède qu'il est égal, tantôt à 6, tantôt à 4. Pour certains éléments, le carbone par exemple, il est égal à la valence de l'élément ; pour la plupart des autres corps simples, il est différent de la valence. Pour l'azote, par exemple, la valence étant égale à 3, le nombre de coordination est égal à 4, comme il résulte du complexe $[\text{AzH}^4]$ des sels ammoniacaux $[\text{AzH}^4]\text{X}$.

Les complexes $[\text{MA}^3]$, contenant ainsi, fixés à l'atome central M, les groupes substituants A en nombre égal au nombre n de coordination de l'élément M, fixent d'autre part un certain nombre de groupes acides (ions électropositifs), ou même, comme on l'a vu par quelques-uns des exemples cités plus haut, un certain nombre de groupes métalliques (ions électronégatifs). Ils ont donc une certaine valence. Cette valence est indépendante du nombre de molécules saturées (AzH^3 , H^2O , etc.) qu'ils renferment ; elle

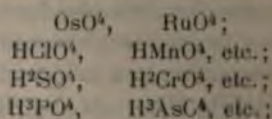
dépend au contraire du nombre des groupes acides monovalents [Cl, AzO², CCz, etc.) qui y sont contenus. Elle est égale à la différence entre la valence du métal et le nombre de ces groupes acides monovalents. Exemples :

Chlorure lutécobaltique.....	[Co(AzH ³) ⁶]Cl ³	3 - 0 = 3
Chlorure xanthocobaltique.....	[Co(AzH ³) ⁵ (AzO ²)]Cl ²	3 - 1 = 2
Chlorure crocéocobaltique.....	[Co(AzH ³) ⁴ (AzO ²) ²]Cl	3 - 2 = 1
Azotite de cobalt-triamine.....	[Co(AzH ³) ³ (AzO ²) ²]	3 - 3 = 0
Sel d'Erdmann.....	[Co(AzH ³) ² (AzO ²) ³]K	3 - 4 = -
Chloroplatinate de potassium..	[PtCl ⁶]K ²	4 - 6 = -
Cobaltionitrite de potassium....	[Co(AzO ²) ⁶]K ³	3 - 6 = -
Ferrocyanure de potassium....	[FeCy ⁶]K ⁴	2 - 6 = -

L'auteur considère ainsi les combinaisons ammonio métalliques comme résultant d'un double groupement autour de l'atome métallique central M : dans une *première sphère* d'attraction se trouvent les *n* groupes A qui, avec l'atome M, constituent le complexe [MAⁿ]; les groupes acides ou métalliques qui saturent les valences de ce complexe étant situés à l'intérieur d'une *deuxième sphère* qui enveloppe complètement la première.

II. — Le second Mémoire est consacré principalement à une polémique avec Jørgensen au sujet de la théorie ci-dessus. Il contient entre autres points intéressants, la représentation graphique de succession des conductibilités moléculaires dans une série de composés telle que celle indiquée ci-dessus, où la valence du complexe varie d'une façon régulière en passant par zéro; représentation qui démontre d'une façon en quelque sorte palpable, cette variation de la valence. Il contient aussi l'explication de l'isomérisie de 2 azotites de cobalt-triamine [Co(AzH³)³(AzO²)³] d'Erdmann et de Gibbs : un complexe trisubstitué de la forme [MA³X³] donne deux formes stéréoisomères, suivant que les 3 groupes substituants X occupent 3 sommets voisins, ou 2 sommets voisins et un sommet opposé à l'un d'eux. L'auteur attribue la première forme à l'azotite d'Erdmann, la seconde à celui de Gibbs.

III. — La théorie précédente, créée en vue des combinaisons ammoniométalliques, s'applique aussi aux sels et acides oxygénés. Si l'on remarque que le nombre maximum d'atomes d'oxygène contenus dans les combinaisons oxygénées d'un grand nombre d'éléments est égal à 4, comme le montrent les exemples suivants



et si l'on admet avec l'auteur que les éléments divalents, comme l'oxygène, ne possèdent qu'une seule *place de coordination*, on est amené à conclure que les éléments Os, Ru; Cl, Mn, etc.; P, As, etc., possèdent un nombre de coordination égal à 4. La théorie précédente conduira dès lors à écrire de la façon suivante les acides du phosphore, par exemple :

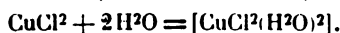
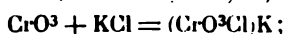
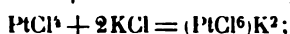
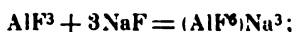
Acide phosphorique.....	(PO ⁵)H ³
Acide phosphoreux.....	(PO ³ H)H ²
Acide hypophosphoreux.....	(PO ² H ²)H
Oxyphosphines.....	[PO(CH ³) ³]

On voit que ces formules de constitution, déduites de la théorie qui précède, mettent bien en évidence la basicité de ces acides.

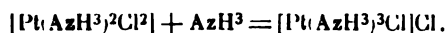
IV. *Théorie des combinaisons moléculaires.* — La théorie exposée plus haut peut enfin s'étendre à l'ensemble des combinaisons dites moléculaires. L'auteur classe ces combinaisons en deux groupes : combinaisons par addition (*Anlagerung*), combinaisons par pénétration (*Einlagerung*).

Les combinaisons par addition sont celles dans lesquelles l'addition d'une molécule à une autre a pour effet de compléter le complexe, sans modifier la fonction d'aucun des groupes qu'il renferme.

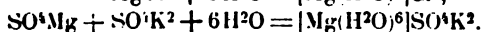
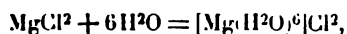
Exemple :



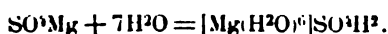
Les combinaisons par pénétration, au contraire, sont celles où l'addition d'une molécule à une autre a pour effet de modifier la fonction de quelques-uns des groupes du complexe, en les faisant sortir de ce complexe pour passer à l'état d'ions. Exemples :



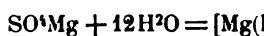
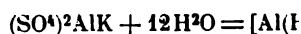
C'est dans ce deuxième cas que rentre la formation de tous les hydrates salins à 6 molécules d'eau :



Le cas des sulfates simples de la série magnésienne, dont les cristaux contiennent 7 molécules d'eau (dont une plus facile à éliminer que les 6 autres) s'expliquera de même en admettant que ces sels dérivent d'un hydrate sulfurique $\text{SO}^4\text{H}^2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de telle sorte que cette septième molécule d'eau soit liée, non au métal, mais à l'acide :



Enfin, les aluns et les autres sels cri 12 molécules d'eau (notamment le sulfat rentreront encore dans la règle générale que l'eau de crist. qu'ils contiennent en molécules doubles, comme l'est pérature. On les écrira par conséquent



V. Nomenclature des combinaisons .

Comme conséquence des considération l'auteur propose d'établir sur des principes et la nomenclature des combinaisons principes sont les suivants :

1° Rejeter tous les noms tirés de la former les noms nouveaux au moyen groupes d'atomes existant dans chacun

2° Pour cela, faire précéder le nom d ou groupe d'atomes A qui forment avec faire suivre du nom des autres atomes .

3° Distinguer les isomères de position la place des divers groupes A par rapport figuratif ;

4° Désigner la molécule d'ammoniac celle d'eau par le terme *aquo*.

L'auteur applique ces principes à la nomenclature des composés ammoniacaux du mémoire original le détail des dénoms nous citerons ici quelques exemples suivants

Le chlorure lutécobaltique $[\text{Co}(\text{AzH}_6)_6]$ hexaminocobaltique.

Le chlorure roséocobaltique $[\text{Co}(\text{A}_5)_6]$ chlorure aquopentamine cobaltique.

Le chlorure purpurécobaltique $[\text{Co}(\text{A}_5)_6]$ chlorure chloropentamine cobaltique.

Le chlorure xanthocobaltique $[\text{Co}(\text{A}_5)_6]$ chlorure nitropentamine cobaltique.

Le chlorure crocéocobaltique $[\text{Co}(\text{A}_5)_6]$ chlorure 1.6-dinitrototétramine cobaltique

Les deux azotites de cobalt-tri-

d'Erdmann et de Gibbs deviennent les 1.2.3-trinitritotriamine cobalt et 1.2.4-trinitritotriamine cobalt.

Le sel d'Erdmann $[\text{Co}(\text{AzH}^3)_2(\text{AzO}^3)_4]\text{K}$ devient le tétranitritodiamine cobaltate de potassium.

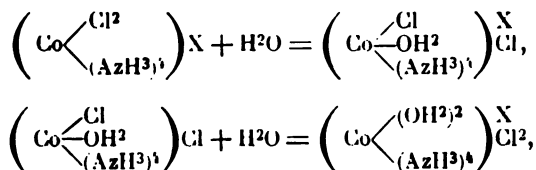
Enfin la cobaltonitrite de potassium $[\text{Co}(\text{AzO}^3)_6]\text{K}^3$ devient l'hexanitritocobaltate de potassium.

M. VÈZES.

Sur la constitution de composés inorganiques (III) ; A. WERNER et A. MIOLATI (*Zeit. physik Ch.*, t. 21, p. 225-238). — Les conductibilités électriques des sels métalliques ammoniacaux sont intimement en rapport avec leur constitution, comme les auteurs l'ont précédemment démontré. Le mémoire contient des déterminations de conductibilité de quelques sels cobalto-ammoniacaux, ce qui porte le nombre de ces composés dont les propriétés électrolytiques ont été étudiées à environ 50 ; dans tous les cas, il y a eu confirmation de la théorie. — Ex. : la conduct. moléc. du chlorodinitro-cobalt-triamine $\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{(NH}^3\text{)}^3 \\ \text{(NO}^3\text{)}^2 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ augmente avec le temps jusqu'à

la valeur limite $\mu_\infty = 133$, ce qui prouve que le Cl est lié directement au cobalt, car il n'agit primitivement pas comme ion ; il en est de même du chlorure de chloronitrocobalt-tétramine $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{(NH}^3\text{)}^4 \\ \text{NO}^3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right) \text{Cl}$, dans lequel un Cl est lié directement au métal.

— Les sels praséocobaltiques présentent également, en sol. aq., une conductibilité qui augmente avec le temps ; le phénomène se passe de la manière suivante :



La réaction s'arrête pour quelques sels après la 1^{re} phase. — Les formules des composés $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{(OH}^2\text{)}^2 \\ \text{(NH}^3\text{)}^2 \\ \text{Cl}^2 \end{smallmatrix} \right) \text{X}$ et $\left(\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{O.SO}^3 \\ \text{(NH}^3\text{)}^5 \end{smallmatrix} \right) \text{X}$ ont été vérifiées de la même manière ; les valeurs de la conductibilité, déterminées immédiatement après la dissolution, correspondent à la dissociation en deux ions.

P. DUTOIT.

Sur la purification de l'eau par di-
(*Zeit. physik Ch.*, t. 21, p. 297-301). —
manganate de potasse et d'acide sulfu
appareil ordinaire ; le produit, traité
nouveau dans une cornue, de manière q
sent uniquement dans le tube en plati
ductibilité de l'eau ainsi obtenue ne dép

Emploi du carbure de calcium com
métalliques; H.-N. WARREN (*Chem.*

Désoxydation par le phosphore des
S. KERN (*Chem. News*, t. 75, p. 97; 2)
dans les alliages le Ph employé comme
mande, en vue d'éviter les pertes par
de prendre des morceaux de Ph recouv
séjour prolongé dans une solution satur

Dosage du molybdène par la mét
GOOCH (*Ann. J. of sc.*, t. 3, p. 237-240 ;
procédé de Friedheim et Euler (*Ber. C*

Dosage volumétrique du molybdène
HEIM (*Chem. News*, t. 75, p. 125; 11:
tiques formulées par M. A. Gooch.

Dosage du manganèse dans les fon
News, t. 75, p. 13-6; 8.1.97). — Le de
méthode des acétates suivie du titrag
une liqueur titrée de MnO^4K qui préci
des résultats très exacts, à condition de
d'acétates alcalins strictement nécess
du fer.

La dissolution, étendue à 900 centi
1 gramme de métal, est saturée par le
jusqu'à production d'un léger trouble p
timètres cubes d'acide acétique et 0^{gr}, 7:

et l'on fait bouillir. Après refroidissement, étendre à 1 litre, filtrer sur l'amiante la moitié du liquide, saturer presque exactement l'acide libre et verser cette solution en agitant constamment dans un excès d'une solution titrée de MnO^4K , additionnée au préalable de 2 grammes de SO^4Zn . Filtrer de nouveau sur l'amiante et doser l'excès de permanganate par les procédés usuels. Si l'on n'a pas par avance une indication de la teneur probable en Mn, on fait un premier essai rapide pour calculer la quantité de MnO^4K nécessaire et n'en pas employer un trop grand excès. LE CHATELIER.

Dosage de l'oxyde de zinc; E. ASTON et L. NEWTON (*Chem. News*, t. 75, p. 133-134; 19.3.97). — La transformation de ZnO en ZnS par mélange avec S et chauffage dans un courant d'H, recommandée par Frésenius pour le dosage du zinc, reste toujours incomplète quand l'oxyde provient de la calcination de l'azotate; l'erreur peut dépasser 5 0/0. Avec l'oxyde provenant de la calcination du carbonate ou du sulfate, la même erreur n'est pas à craindre, pourvu que l'on répète l'opération jusqu'à invariabilité de poids.

LE CHATELIER.

Dosage de l'acide titanique; S.-J. MORGAN (*Chem. News*, t. 75, p. 134; 19.3.97). — Modification dans le mode de précipitation de TiO^2 , après l'avoir séparé de l'excès de fer à l'état de phosphotitanate de fer insoluble, d'après le procédé de Arnold (*Stul works analysis*).

LE CHATELIER.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la préparation du tétraméthyléthylène par le procédé Baeyer-Thiele; J. KONDAKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 869; 1896, fasc. 9). — Déjà analysé d'après le *Journ. prakt. Ch.*

A. CORVIST.

Action de l'anhydride azotique sur les carbures éthyléniques; N. DEMIANOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 895; 1896, fasc. 9). — L'auteur poursuit les travaux qu'il a commencés en 1894 et cherche à séparer les produits de la première phase de la réaction de l'anhydride azotique sur les carbures éthyléniques. Il étudie plus spécialement l'action de cet anhydride sur le tétraméthyléthylène, carbure de structure symétrique et bien connue, et dont les composés crist. facilement et peuvent être obtenus très purs.

Le carbure étant préparé par la méthode de Baeyer et Thiele, par l'action de la limaille de zinc et de l'acide acétique sur le bromure de tétraméthyléthylène, il bouillait à 73°.5. L'anhydride azotique était préparé par la méthode de Berthelot et dépouillé de AzO^2 par un courant d'acide carbonique.

Les expériences furent exécutées dans des conditions diverses, et il se trouve que les produits de la réaction varient avec ces conditions. Il faut refroidir soigneusement dans un mélange de glace et de sel. Quand le carbure doit être en excès, on ajoute l'anhydride par petits morceaux; quand, au contraire, on veut faire agir un excès d'anhydride, celui-ci est délayé dans du chloroforme et on verse une solution de carbure dans le chloroforme. L'expérience montre que, dans ces conditions, l'anhydride azotique n'agit pas sur le chloroforme. On a obtenu les composés suivants:

Le corps $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^4$ s'obtient avec un excès de carbure; sa solution dans le carbure est bleu sombre; ses cristaux, d'un bleu pâle, se décolorent avec le temps; il est très volatil, il se volatilise quand on le chauffe. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, dans l'éther, le chloroforme, l'éther acétique. Il se forme aussi lorsqu'on fait passer un courant de peroxyde d'azote dans l'hydrocarbure. L'analyse et la détermination cryoscopique (dans l'acide acétique glacial) du poids moléculaire indiquent la formule $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^4$.

Le composé $C^6H^{12}Az^2O^5$, après recrist. dans l'alc. chaud, forme des lamelles incolores, f. à 88-89°; il est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'éther, le benzène, l'acide acétique, l'alc. bouill.

Ce corps se forme aussi quand on abandonne dans un cristallisateur le produit de l'action du peroxyde d'azote sur l'hydrocarbure.

Le corps $C^6H^{12}Az^2O^6$ s'obtient (70 à 75 0/0 de la quantité théorique) par l'action d'un excès d'anhydride. Crist. lentement dans l'alc. chaud, il forme de gros prismes brillants. F. 65-66°; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, mais il est assez sol. dans d'autres liquides : éther, benzène, ligroïne, acide acétique anhydre. Abandonnés à l'air ou dans l'exsiccateur, les crist. deviennent légèrement humides et jaunâtres; leur analyse indique plus de carbure que dans le produit pur. L'analyse et la détermination du poids moléculaire de ce dernier concordent avec la formule $C^6H^{12}Az^2O^6$.

Par réduction de ce corps au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, ou bien de la limaille de zinc et de l'acide acétique, on obtient de l'ammoniaque et une amine bouillant à 173-178°, liquide incolore, miscible à l'eau, d'une odeur forte. Cette base donne un chlorhydrate très soluble, mais non crist., et un chloroplatinate crist.; l'analyse de ce dernier conduit, pour la base, à la formule $C^6H^{12}AzH^2$.

Parmi les produits neutres de la réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique, on trouve la pinacoline, et, dans ceux de la réduction par le zinc et l'acide acétique, la pinacone. Le produit $C^6H^{12}Az^2O^6$, chauffé vers 85-95° se décompose rapidement en formant de l'eau, des vapeurs rutilantes et un composé azoté liquide. Cette réaction sera étudiée plus complètement.

Ce qui vient d'être dit s'applique aussi aux autres carbures éthyléniques, mais il est plus difficile de séparer les produits, car ceux qui proviennent de l'action d'un excès d'anhydride azotique, sont liquides; avec un excès de carbure et dans des conditions convenables, on peut obtenir des produits crist. Ainsi, avec le triméthylène, on obtient le corps $C^3H^{10} \begin{smallmatrix} AzO \\ Az(O)^2 \end{smallmatrix}$, préparé pour la première fois par Guthrie et étudié par Wallach.

De même, on obtient des produits crist. avec l'isobutylène, et, en moindre proportion, avec le pseudobutylène. Si l'on pouvait commodément faire réagir l'éthylène sur l'anhydride azotique refroidi, il est probable qu'on aurait le corps $C^2H^4(AzO^2)^2$, obtenu par Semenof dans l'action du peroxyde d'azote sur l'éthylène

et qui était considéré comme l'éther azoteux du glycol, mais qui paraît plutôt avoir la constitution $C^2H^4 \begin{smallmatrix} \text{AzO} \\ \text{OAzO} \end{smallmatrix}$.

Par réduction des produits de la réaction d'un excès d'anhydride azotique sur les autres carbures de la série C^2H^{2n} , on a aussi obtenu d'autres amines semblables à celle qui correspond au tétraméthyléthylène; on a préparé celles du triméthyléthylène et du propylène.

A. CORVIST.

Sur l'électrolyse de l'acide trichloracétique; K. ELBS et K. KRATZ (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 502-505; 26.6.97). — L'électrolyse du trichloracétate de sodium donne naissance à un corps fondant à 34° , très difficile à purifier et dégageant du phosgène sous les moindres influences. Ce corps est constitué par le *trichloracétate de trichlorométhyle* $CCl^3-CO-O-CCl^3$, que l'eau décompose suivant l'équation



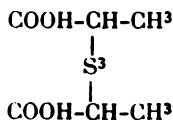
L'alcool en excès donne naturellement du trichloracétate d'éthyle et du carbonate diéthylique.

L. BOUVEAULT.

Sur la constitution de la pentaérythrite; G. GUSTAVSON et F. POPPER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 95-96; 11.8.97). — Les singulières réactions fournies par la *tétrabromhydrine de la pentaérythrite* $C(CH^2Br)^4$ avec l'alcool et la poudre de zinc ont donné des doutes aux auteurs sur sa constitution; ces doutes ont disparu car cette tétrabromhydrine, traitée par la potasse alcoolique, a fourni l'*éther tétraéthylique de la pentaérythrite* qui bout à $220-225^\circ$.

L. BOUVEAULT.

Note sur l'acide trithiodilactique; J. M. LOVÉN (*Zeit. physik. Ch.*, t. 24, p. 134-136). — La constitution de cet acide,



déjà établie par diverses méthodes est confirmée par des détermination de force électromotrice.

P. DUTOIT.

Contribution à l'étude des acides β -cétoniques; Siegfried RUHEMANN (*Chem. Soc.* t. 71, p. 323). — Les composés formés par action du chlorofumarate et de l' α -chlorocrotonate d'éthyle sur

les sels étherés des ac. β -cétoniques ont été envisagés comme des dérivés hydrogénés du furfurane (*Chem. Soc.*, t. 69, p. 530, 1933). Une étude plus approfondie tend à faire envisager ces corps comme des comp. cétoniques. C'est ce que l'auteur développe en passant en revue l'action du chlorocrotonate et du chlorofumarate sur l'acétoacétate, l'acétoaconitate, le benzoylaconitate et le benzoylacétate d'éthyle. Il est conduit à modifier la plupart des formules représentatives jusqu'ici adoptées.

H. COPAUX.

Contribution à l'étude des acides β -cétoniques; S. RUHE-MANN et HENNUY (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 329). — Les auteurs ont soumis l'acétosuccinate d'éthyle à un examen approfondi, en vue d'affirmer l'opinion générale émise dans le précédent mémoire.

La sol. alcoolique de ce corps n'est pour ainsi dire pas colorée par le chlorure ferrique. Cependant, la réfraction moléculaire conduit à la formule $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH} \begin{matrix} \text{CO}^2.\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}^3.\text{CO}^2.\text{C}^2\text{H}^5 \end{matrix}$.

En outre, le lactame obtenu sous l'influence de l'ammoniaque, la phénylhydrazone formée avec la phénylhydrazine viennent appuyer cette constitution.

Le benzoylsuccinate d'éthyle répondrait de son côté à la formule : $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}(\text{OH})=\text{C} \begin{matrix} \text{CO}^2.\text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{CH}^3.\text{CO}^2.\text{C}^2\text{H}^5 \end{matrix}$.

H. COPAUX.

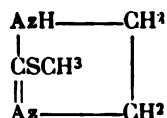
Contribution à l'étude des acides β -cétoniques; S. RUHE-MANN et HENNUY (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 334). — Au cours des recherches précédentes, les auteurs ont trouvé un composé intéressant.

L'éthylate de Na, l'oxalacétate et le chlorofumarate d'éthyle, réagissant dans cert. condit., donnent naissance à une sol. bleue. Quand on ajoute ClH , la couleur pâlit, sans disparaître totalement, en même temps que se précipitent une huile et une substance solide, séparables par l'éther. Le solide est soluble dans les alcalis avec coloration bleue, détruite par un excès de solvant. Ce composé a donc des propriétés fortement acides et forme un sel bleu avec la base du silicate contenu dans l'alcali. Ces propriétés sont analogues à celles de la phénolphthaléine.

H. COPAUX.

Sur quelques urées sulfurées; E. SCHMIDT (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 435). — L'auteur expose les résultats de recherches

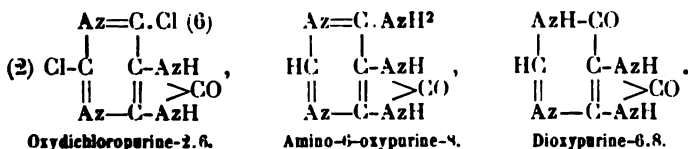
les combinaisons avec HgCl_2 , AzO^+Ag , FClO_2 , AuCl_3 , HgCy^2 . Le mercure, l'argent et le Cu en poudre, l'éthylène-urée réagissent sur ce corps sans que la éclaircie. Les iodures de méthyle et d'éthyle s'y combinent, les composés obtenus, traités par la soude, donnent la base de constitution.



HCl fumant ne peut transformer cette urée en un composé plus simple; à une T. plus élevée, la triméthylène-thio-urée, préparée par la méthode de Würthner, a été soumise aux mêmes essais; les combinaisons salines ont été obtenues; Hg, Ag et Cu réagissent également.

Sur l'oxydichloropurine; Emil FISCHER et I. Sch. G., t. 30, p. 2208; 25.10.97). — En chauffant dans un vase clos, un mélange d'urate de K (1 part.) et de PbO_2 on obtient de l'oxy-8-dichloropurine-2.6, sous forme de poudre crist. ins. dans AzO^+H concentré. Le dérivé est en paillettes jaunes, sol. dans H_2O et l'alco. bouillant. L'oxydichloropurine se décompose $>350^\circ$; elle est sol. dans l'eau et les carbonates alcalins, mais non sol. dans

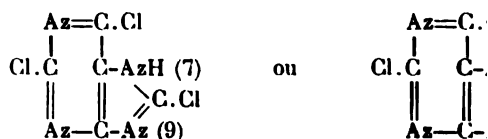
oxypurine-2.6 par HI en présence de PH⁴I, fournit de l'oxypurine-2.6.8, qui crist. en aiguilles incolores, f. à 317°, sol. dans H²O bouillante, dans l'alc. et les alcalis. Cette oxypurine donne, avec les ac. minéraux, des sels stables. L'iodhydrate, le chlorhydrate, le sulfate et l'azotate crist. en tables sol. dans H²O. Le chloroplatinate est en prismes, et le chloraurate en paillettes jaunes. Le dérivé argentique crist. en aiguilles blanches peu sol. dans H²O. — En chauffant à 150° 1 p. d'oxydichloropurine avec 25 p. d'AzH³ alc. saturée à 0°, on obtient l'amino-oxychloropurine C⁵H⁴Az⁵ClO, qu'on purifie en passant par le dérivé barytique (aiguilles blanches, sol. dans H²O chaude). L'amino-oxychloropurine se présente sous forme d'aiguilles blanches qui se décomposent >360°. Elle est peu sol. dans H²O, l'alc. et les ac. minéraux, mais elle se dissout bien dans les alcalis. Le sulfate et le chlorhydrate cristallisent en aiguilles. AzO³H concentré décompose la base à chaud. HI et PH⁴I la transforment en amino-6-oxypurine-8; aiguilles incolores, peu sol. dans H²O. L'iodhydrate, le sulfate et le chlorhydrate crist. en prismes, et le nitrate en aiguilles sol. dans H²O acidulée. La base réduit AzO³Ag ammoniacal. — En chauffant à 150° l'oxydichloropurine avec AzH³ aqueuse, on obtient la diamino-2.6-oxypurine-8, C⁵H⁶Az⁶O + H²O sous forme de paillettes blanches, f. >380° peu sol. dans H²O, sol. dans les ac. minéraux en formant des sels. Le chlorhydrate, le sulfate et l'azotate crist. en aiguilles peu sol. dans H²O, et le chloroplatinate en paillettes orangées. — AzO³H transforme l'amino-6-oxypurine-8 en dioxypurine-6.8; paillettes blanches renfermant H²O, qui se décomposent >400° et qui sont sol. dans les alcalis. La dioxypurine réduit lentement AzO³Ag; elle est décomposée par la plupart des oxydants. Son dérivé triméthylque, obtenu au moyen de CH³I et de KOH, f. à 130°. Voici les constitutions des principales combinaisons qui viennent d'être dérites :



P. FREUNDLER.

Sur la trichloropurine; Emil FISCHER (*D.ch.G.*, t. 30, p. 2220; 25.10.97). — La trichloropurine-2.6.8 a été obtenue en chauffant 1 p. d'oxy-8-dichloropurine-2.6 avec 70 p. de POCl³ à 150-155°. Le produit brut est lavé à l'éther et crist. dans H²O. Paillettes

guilles f. à 145-155° et qui constitue un mélange de méthyl-9-trichloropurine, que HCl fumant transforme en méthyluriques correspondants. L'auteur attribue à *rine* la constitution



On se trouve ici en présence d'un phénomène de tautomerisme analogue à ceux que M. von Pechmann a signalés à propos des purines.

Synthèse de l'hypoxanthine ; Emil FISCHER (Compt. rend. Acad. Sci. Paris, t. 125, p. 2226 ; 25.10.97). — La transformation des dérivés des bases de la série de la xanthine a été rendue facile par la découverte de la trichloropurine dans laquelle, à ce qui se passe pour la méthyltrichloropurine, l'azote 9 est fixé plus solidement que les 2 autres. — En chauffant la 6-chloropurine-2.6.8 avec KOH normale (3 mol.), on obtient la *dichlorohypoxanthine* (oxy. 6-dichloropurine) sous forme d'aiguilles blanches, sol. dans H₂O, l'alcool, et formant des sels. Celui de *K*. et de *Ba* crist. en aiguilles.

aiguilles blanches, f. à 252-253°, peu sol. dans H_2O et les alcalis, sol. dans l'alc. et $CHCl_3$. — HI réduit ce composé en donnant la diméthylhypoxanthine f. à 253°, décrite par Krüger. Il y a donc identité parfaite entre l'hypoxanthine naturelle et le produit synthétique préparé par M. E. Fischer.

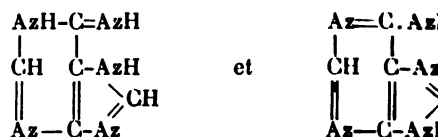
P. FREUNDLER.

Synthèse de la xanthine; Emil FISCHER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2232; 25.10.97). — L'action de l'éthylate de Na sur une sol. alc. froide de trichloropurine donne naissance à l'éthoxy-6-dichloropurine-2.8. On traite le produit par H_2O et l'ac. acétique, et on évapore la solution filtrée. Aiguilles incolores f. avec décomposition vers 204°, sol. dans l'alc., l'acétone et le benzène. HI transforme ce composé en hypoxanthine. — Si l'on chauffe la trichloropurine avec un excès d'éthylate de Na à 100°, 3 h., on obtient la diéthoxy-2.6-chloropurine-8 $C^6H^{11}Az^4ClO^3$ sous forme d'aiguilles, f. vers 209° avec décomposition, sol. dans l'alc., l'acétone et les alcalis, peu sol. dans C^6H^6 et H_2O . — Pour transformer cette diéthoxy-chloropurine en xanthine, on la traite par HI ($d = 1,96$) en présence de PH_4I , ou bien on la chauffe avec HCl fumant, ce qui donne naissance à la chloroxanthine-8 et celle-ci est ensuite réduite par HI et PH_4I . La chloroxanthine se présente sous la forme de tables sol. dans les alcalis, ins. dans les ac. minéraux, l'alc. et H_2O . Le sel de K crist. en aiguilles sol. dans H_2O . — La chloroxanthine se transforme facilement en chlorocaféine lorsqu'on la chauffe 2 h. à 80° avec CH_3I et KOH normale.

P. FREUNDLER.

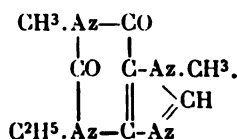
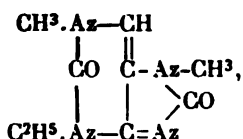
Synthèse de l'adénine; Emil FISCHER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2238; 25.10.97). — Lorsqu'on chauffe à 100°, en vase clos, un mélange de trichloropurine avec 10 p. d' AzH^3 aq. saturée à froid, on obtient quantitativement la dichloradénine (amino-6-dichloropurine-2.8), qui crist. dans l'alc. bouillant en aiguilles inf. à 300°, presque ins. dans la plupart des dissolvants organiques et dans H_2O , sol. dans les ac. minéraux dilués et les alc. en form. des sels sol. dans H_2O . Le nitrate et le sulfate crist. en aiguilles. Les sels d' AzH^4 , de K, de Zn sont également crist. Celui d'Ag est amorphe et sol. dans AzH^3 . — Cette amino-6-dichloropurine-2.8 a été transformée en adénine par réduction au moyen de III ($d = 1,96$) et de PH_4I . L'adénine ainsi préparée est identique au produit naturel. — HCl fumant agit à 125° sur l'aminodichloropurine en donnant de l'amin-6-dioxy-2.8. Si l'on emploie HCl à 20 0/0, on obtient de l'amin-6-oxy-2-chloropurine-8. Les alcalis sont à peu près sans action sur l'aminodichloropurine, tandis que l'éthylate de Na la

en chauffant à 130°, 1 p. d'amino-6-dichloropurine d'alc. abs. et 1 p. de Na. crist. dans l'alc. en aigu avec décomposition vers 275-280°. — HI et PH₄I composé précédent en *amino-6-oxypurine-2*; micro-crist., ins. dans H²O et l'alc., sol. dans les formant des sels peu sol. dans H²O. L'*iodhydrate* (C⁵H⁵Az⁵O)²SO⁴II² + H²O crist. en prismes que l'élément. HCl et NaClO³ oxydent l'amino-6-oxypurine de guanidine. L'auteur discute ensuite la constitution qui peut être représentée par l'une des deux formules :



En chauffant la dichloradénine avec KOH normal on obtient un dérivé monométhylé qui paraît être un mélange. Il fond à 253° en se décomposant et se dissout dans H²O et l'alc., facilement dans les ac. minéraux. Le *chlorhydrate* crist. en paillettes et les aiguilles jaunes. La base est insoluble dans les alcalis. Par PH₄I, elle se transforme en *méthyladénine-9* (Krüger *Chem.*, t. 18, p.434). Celle-ci est peu soluble dans H²O.

Oxydation de l'éthylthéobromine par le chlorate de potasse et HCl; H. POMMEREHNE (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 490). — En outre de la monochloréthylthéobromine qui se sépare pendant la réaction, l'auteur obtient par extraction à l'éther l'apoéthylthéobromine $C^8H^9Az^3O^5$ et la méthyléthylalloxane caractérisée par sa comb. avec le bisulfite; il reste dans le produit de la réaction la méthylamine. On déduit pour l'éthylthéobromine l'une des deux formules suivantes :



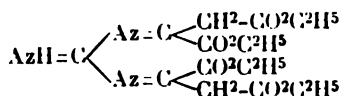
C. MATIGNON.

Sur quelques dérivés de la théobromine; W. van der KOOTEN (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 469). — L'auteur a préparé l'éthyl-, la n. propyl- et l'isobutylthéobromine, il indique leurs prop. et en décrit quelques comb. L'éthylthéobromine a été particulièrement étudiée; on en a préparé $M.HCl.AuCl^3$, $(M.HCl)^2PbCl^4$, $M.HgCl^3$, $M.HgCy^3$, $M.AzO^3Ag$, $M.HCl.2H^2O$, $M.HBr$ et l'acétate; CH^3I se combine direct. tandis que C^2H^5I est sans action. Une lessive de potasse donne à froid un acide homologue de l'acide caféinedicarbonique.

Le mémoire se termine par l'étude des agents oxydants, acide brom., AzO^3H , mélange ClO^3K et HCl qui donnent des réactions analogues à celles de la caféine.

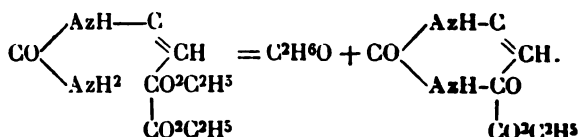
C. MATIGNON.

Sur la condensation de la guanidine et de l'urée avec l'éther oxalacétique; R. MULLER (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 505-507; 28.6.97). — La guanidine se condense avec deux molécules l'éther oxalacétique en donnant un composé F. 147° crist. en rhomb. :



L'urée donne un produit analogue, crist. en prismes fusibles à 104°, accompagné d'uracilcarbonate d'éthyle, qui correspond à la

condensation interne d'un produit formé molécule à molécule.
L'éther uracilcarbonique fournit des aiguilles fondant à 189° :

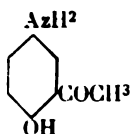


L. BOUVEAULT.

Dérivés du cycloheptane ; E. BUCHNER (*D. ch. G. t.*, p. 1949 ; 27.9.97). — Pensant que l'acide isophénylacétique identique à l'acide cycloheptane carbonique, l'auteur a repris travaux de Spiegel sur la subérone et les confirme.

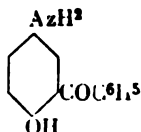
Ces recherches seront continuées par A. Jacobi. E. BLAISE.

Sur la réduction électrolytique des composés aromatiques nitrés ; Ludwig GATTERMANN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 3034). L'auteur a montré dans ses précédents mémoires (*Bull. Soc. chim.*, 12, p. 13) que les carbures, amines et acides nitrés, soumis à l'électrolyse en solution sulfurique, fournissent des dérivés du *p*-amidophénol. Il établit cette fois que la réaction est la même avec les cétones nitrées. C'est ainsi que la *métanitroacétophénone* conduit à l'amido-oxyacétophénone



corps jaune d'or f. 110°, sol. dans l'eau chaude et dans les alcalis.

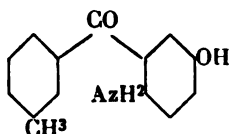
Avec la *métanitrobenzophénone* on obtient l'amidooxybenzophénone :



corps sol. dans l'eau chaude, f. 107°.

Enfin la *métanitrophénylparatolylcétone* a donné une base

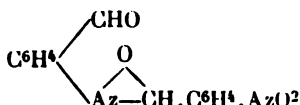
souleur jaune d'or sol. dans les alcalis et fondant à 93°. Elle répond à la formule :



Ces différentes bases restent dissoutes dans l'acide sulfurique ; pour les isoler on verse la liqueur dans l'eau, puis on neutralise avec du carbonate de soude et on extrait à l'éther. S'il s'est fait un précipité on le reprend à l'éther. On chasse ce dissolvant à température peu élevée et si le résidu ne cristallise pas de lui-même on le transforme en chlorhydrate.

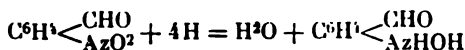
R. LESPIEAU.

Sur la réduction électrolytique des composés aromatiques ; Ludwig GATTERMANN (*D. ch. G.*, t. 29, p. 3037). — La réaction diffère de celles mentionnées ci-dessus ; au lieu de dérivés du para-midophénol, on obtient des dérivés de l'hydroxylamine. C'est ainsi qu'en partant de la *paranitrobenzaldéhyde* on obtient le corps A :



Voici l'explication qu'en donne l'auteur :

L'hydrogénation se fait conformément à l'équation :

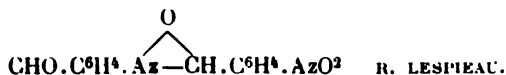


mais cette hydroxylamine donne avec l'aldéhyde encore inaltérée et par perte d'une molécule d'eau le produit de condensation A. On opère comme d'habitude en solution sulfurique, le produit A se précipite par addition d'eau. Il crist. dans la pyridine en aiguilles jaunes f. 224°.

La formule de constitution proposée est justifiée par l'action des oxydants qui fournit à la fois de la paranitrosobenzaldéhyde f. 137° et de la benzaldéhyde paranitrée.

Quand l'électrolyse a duré longtemps, il se fait des produits d'une condensation moléculaire élevée.

Avec la *métanitrobenzaldéhyde* la réaction se passe comme avec la para ; on obtient un corps B f. 191° et répondant à la formule :

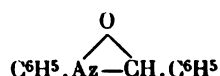


R. LESPIEAU.

formée, donnant avec l'aldéhyde un produit de condensation à la réaction.

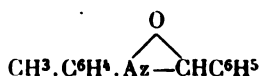
En vue de corroborer cette manière de voir, l'électrolyse de certains dérivés nitrés en présence et il est arrivé aux résultats attendus.

En électrolysant un mélange de *nitrobenzène* et on obtient le produit de condensation de la phénol et de la benzaldéhyde



fondant à 108° et déjà obtenu par Bamberger.

Avec l'*orthonitrotoluène* et la *benzaldéhyde* on



f. 119°.

En remplaçant le *nitrotoluène-ortho* par le *mé* arrive à des isomères du produit de condensation respectivement à 95 et 123°.

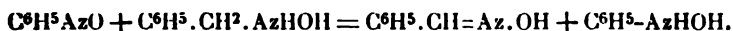
Avec le *nitroparaxylène* et la *benzaldéhyde* il s



Sur les hydroxylamines substituées; Eug. BAMBERGER et Edmond RENAULD (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2278; 25.10.97). — La benzylhydroxylamine (1 mol.) réagit sur une sol. de nitrosobenzène (1 mol.) dans l'alc. abs. en donnant quantitativement du *bisazoxybenzyle*

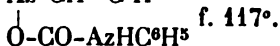


Ce composé crist. en aiguilles f. à 211°, sol. dans CHCl^3 et le xylène, peu sol. dans l'alc. et l'éther. Sa solution acétique est colorée en violet par l' α -naphtylamine et en orange par le phénol. — La réaction précédente donne naissance également à de petites quantités de benzaldoxime et de phénylhydroxylamine :

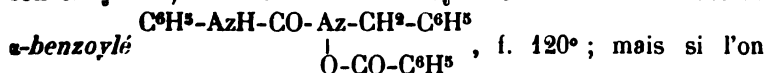


Le chlorure de diazobenzène réagit sur une sol. acétique de β -méthylhydroxylamine, à froid, en donnant naissance au composé $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}^2\text{--Az}.\text{CH}^3$, qui crist. en aiguilles soyeuses f. à 70°, sol. dans les dissolvants organiques, sauf la ligroïne. Une sol. acétique de ce corps est colorée en bleu indigo par FeCl^3 ; additionnée d'acétate de Cu, elle donne une *combinaison cuivrique*, brun rougeâtre, qui crist. dans l'alc. en prismes bronzés f. à 156° et qui ont la formule $(\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}^2.\text{Az}.\text{CH}^3)_2\text{Cu}$. Les ac. minéraux dédoublent ce corps en ses composants. — Le dérivé *p.-nitré* $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}=\text{Az}.\text{CH}^3$ s'obtient d'une façon analogue en partant du chlorure de *p.-nitrodiazobenzène*. Aiguilles jaunes f. à 231°, sol. dans les alcalis en formant des sels et dans les dissolvants organiques bouillants. Le sel de Na crist. en aiguilles violettes peu stables. Les sol. alc. sont colorées en vert foncé par FeCl^3 et donnent un ppté brunâtre avec l'acétate de Cu. — Le composé $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}=\text{Az}.\text{CH}^3$ s'obtient en chauffant au B.-M. un mél. de 1 mol. du corps précédent, de 2 mol. d'iodure de méthyle et de KOH alc. Aiguilles brillantes f. à 142°, sol. dans les dissolvants organiques bouillants. — La condensation du chlorure de *p.-nitrodiazobenzène* et de la β -benzylhydroxylamine donne naissance au composé $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4.\text{Az}=\text{Az}.\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}_5$; paillettes dorées f. à 182°, sol. dans l'alc. et le benzène, peu sol. dans l'éther. Une sol. alc. de ce corps donne avec FeCl^3 une coloration vert foncé et avec l'acétate de Cu un ppté brunâtre. — Le

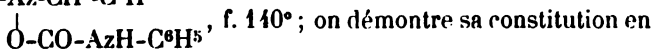
dentes, soit sur la benzylhydroxylamine, f. 163° en se décomposant; en sol. alc., elle donne avec FeCl_3 une coloration bleue. Son *éther méthylique*, obtenu par le méthylate de sodium et l'iodure de méthyle, f. 87°, est insoluble dans les alcalis et ne colore pas FeCl_3 ; son *éther éthylique* f. 74°, son *éther benzylique* f. 107°. Ce dernier est différent de la combinaison isomère obtenue dans l'action de COAzC_6H_5 sur la ν -dibenzylhydroxylamine, qui a pour constitution



Le dérivé benzylcarbanilidé se dissout dans les alcalis grâce à son oxhydrile; le chlorure de benzoyle fournit alors un dérivé



traite la combinaison primitive par le chlorure de benzoyle à chaud, il se produit, par suite d'une isomérisation, le dérivé β -benzoylé



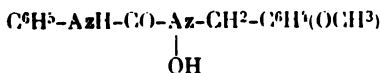
traitant la ν -benzylbenzoylhydroxylamine

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-Az-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$$

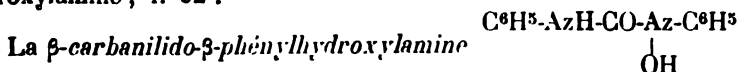
$$\text{OH}$$

par COAzC_6H_5 . Le dérivé α -phénylsulfonique f. 120°.

La β -anisylhydroxylamine $\text{AzH(OH)-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$ est obtenue dans le dédoublement de la ν -anisyl- β -benzaldoxime au moyen de l'acide chlorhydrique; f. 76°; son *chlorhydrate*, très soluble, f. 167°; sa combinaison β -carbanilidée



f. 161°; l'*éther α -méthylique* de cette dernière f. 105°, l'*éther éthylique* à 92°, l'*éther benzylique* à 85°. le dérivé α -benzoylé à 134°; on n'a pu obtenir de dérivé β -benzoylé par isomérisation, mais on l'a préparé par l'action de COAzC_6H_5 sur la phényl- ν -anisylhydroxylamine; f. 92°.



f. 125°, son *éther méthylique* à 74°, son dérivé α -benzoylé à 100°; le dérivé β -benzoylé peut être obtenu par isomérisation; f. 127°.

L' α - β -dibenzoyl- β -phénylhydroxylamine f. 118-119°; la soude étendue lui enlève un groupe benzoyle et donne la β -benzoyl- β -phénylhydroxylamine, f. 120-121°.

L'isosulfocyanate de phényle se comporte dans les mêmes con-

ditions comme le fait COAzC^6H^5 ; la β -thiocarbanilido- β -phénylhydroxylamine $\text{C}^6\text{H}^5\text{-AzH-CS-Az-C}^6\text{H}^5$ f. 131-132°; il se fait



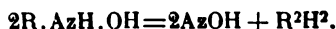
même temps une certaine quantité de dibenzylsulfo-urée f. 151. La β -thiocarbanilido- β -phénylhydroxylamine f. 111°; il se fait même temps de la diphénylsulfo-urée f. 152°.

L'isosulfocyanate d'allyle fournit la β -thiocarballylamido- β -phénylhydroxylamine f. 98°, et l'isosulfocyanate de méthyle la β -thiocarbométhylamido- β -phénylhydroxylamine f. 146°.

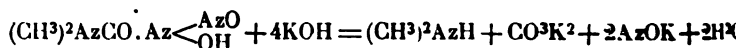
L. BOUVEAULT.

Sur la transformation des nitrosohydroxylamines en acides hypoazoteux; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 40, p. 2358; 25.10.97).

— L'auteur fait une communication préliminaire sur la transformation quantitative des nitrosohydroxylamines en dérivés de l'acide hypoazoteux :



C'est ainsi qu'en traitant à 0° la diméthylnitroso-oxyurée par un alcali, on obtient de la diméthylamine, du carbonate et de l'hypoazotite alcalin :



L'auteur interprète cette réaction en faveur de la constitution qu'il a attribuée à l'ac. hypoazoteux.

P. FREUNDLER.

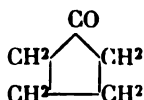
Sur la transposition des acides sulfoniques (II); E. BAERBERGER et J. KUNZ [*D. ch. G.*, t. 30, p. 2275; 25.10.97. *Vo Bull.*, t. 18, p. 810]. — L'un des auteurs a communiqué précédemment que la β -phénylhydroxylamine se transforme par l'action de SO^2 en un mélange d'acides phénylsulfamique et o.-anilinesulfonique; on pouvait supposer que le premier de ces acides se transformait dans le second, mais les premières recherches faites dans ce but de démontrer cette transposition n'avaient pas donné le résultat supposé; en modifiant cependant les conditions, les auteurs ont réalisé depuis cette transposition. Ils ont mélangé peu à peu et en refroidissant l'anilidosulfonate de potassium à une solution d' H^2SO^4 conc. dans l'acide acétique crist. et ils ont abandonné ce mélange à une basse température pendant 80 heures; ils ont retiré ensuite du produit de la réaction l'acide o.-anilinesulfonique qui a été identifié par la préparation de plusieurs de ses dérivés.

L'acide o.-anilinesulfonique a été encore transposé en acide p.-anilinesulfonique en le chauffant pendant 7 heures à 180-190° avec de l'acide sulfurique conc.

F. REVERDIN.

Sur la formation du cétopentaméthylène en partant du bromure de vinyltriméthylène; G. GUSTAVSON et F. BULATOFF (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 93-95; 11.8.97). — Quand on

traite le bromure de vinyltriméthylène $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{CH} \text{---} \text{CHBr} \text{---} \text{CH}^2 \text{Br}$ par l'eau et la litharge à 135-140° en tube scellé, on obtient un mélange d'une aldéhyde qui fournit un acide $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^2$, dont la constitution sera établie plus tard, et une acétone $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}$, bouillant à 128-130°, qui s'est trouvée être le cétopentaméthylène



comme le montre son oxydation aisée en acide glutarique fondant à 97°,5 et son oxime fusible à 56°,5. D'après la règle d'Elketoff, on

devrait avoir un mélange des deux corps $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{CH} \text{---} \text{CH}^2 \text{---} \text{COH}$ et

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array} \text{CH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}^3$; cette curieuse isomérisation n'a pas encore été expliquée.

L. BOUVEAULT.

- L'hexahydrobenzophénone et son oxime; Victor MEYER et W. SCHARVIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1940; 27.9.97). — Les cétones $\text{R} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{R}'$, dans lesquelles R et R' sont des radicaux aromatiques fournissent deux oximes; si, au contraire, l'un de ces radicaux est acyclique, on n'obtient qu'une oxime. L'auteur a reconnu qu'on obtient deux oximes lorsqu'un des deux radicaux aromatiques est hydrogéné. Ce fait montre que l'hypothèse de Claus, sur la constitution des oximes isomères est inexacte.

Chlorure d'hexahydrobenzoyle. — Eb. 179°. Par action sur le benzène en présence de Al^3Cl^6 , il donne l'hexahydrobenzophénone $\text{C}^6\text{H}^8 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C}^6\text{H}^8$, crist. dans l'éther ou l'éther de pétrole en aig. F. 54°. — *Oximes.* On les sépare par précipitation fractionnée au moyen de l'eau, de la solution acétique de leur mélange. α , la moins soluble, f. 158°; β , prismes, f. 111°.

L'auteur a préparé d'autre part l'heptylphénylcétone (aig. f. 22°.

Eb. 164° sous 15 mm.), pensant qu'elle pouvait donner deux oximes, mais il n'en a obtenu qu'une, aig. f. 50°. E. BLAISE.

Dérivés de l' α -hydrindone; Cecil REVIS et Stanley KIPPING (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 238). — Les auteurs ont étudié les dérivés de l' α -hydrindone, en vue de vérifier l'analogie de ce corps avec le camphre. Ces deux comp. cétoniques possèdent, en effet, des noyaux pentacarbonés sur lesquels sont greffées des chaînes différentes. Mais la similitude est loin d'être complète.

Le camphre et le camphre α -monobromé sont oxydés par AzO^3H , en ac. camphorique $\text{C}^8\text{H}^{14}(\text{CO}^2\text{H})^2$. De même, l'hydrindone et la monobromhydrindone donnent de l'ac. phthalique. Les deux cétones forment également un dérivé isonitrosé.

Par contre, la propr. capitale de l'hydrindone est la tendance à former des produits de condensation, KOH alcoolique transforme promptement la monobromhydrindone en $\text{C}^{18}\text{H}^{11}\text{BrO}^2$, crist. en prismes transparents, et la dibromhydrindone en $\text{C}^{18}\text{H}^{13}\text{BrO}^2$, qui est probablement une indonylbromhydrindone. Si l'on traite l'hydrindone par une solution de brome en excès dans la soude caustique, il se forme $\text{C}^{18}\text{H}^{12}\text{O}^3$ (indonylhydroxyhydrindone ?)

Ces actions n'ont pas d'analogues dans la série du camphre.

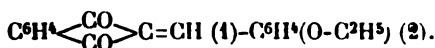
L'hydrindone-oxime n'a pas de correspondant au nitrile camphorénique et ne donne pas d'hydrocarbostyryle.

Un dérivé sodé intéressant de l'isonitrosohydrindone crist. dans l'éther en prismes d'un jaune pâle, devenant rouge écarlate à douce temp. avec changement dans la forme cristalline. Les cristaux reviennent spontanément à la forme jaune à la temp. ord. Les essais de transf. de l'hydrindone en hydrindène ont échoué; cependant la conversion quantitative de l'hydrindone-oxime en amidohydrindone a permis d'étudier quelques-uns des sels et des éthers correspondants.

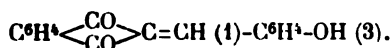
Suit la partie expérimentale.

H. COPAUX.

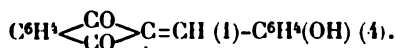
Monoxybenzalindanediones; St. v. KOSTANECKI et L. LACZKOWSKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2138; 27.9.97). — 2° *Oxybenzalindanedione*. $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{C} = \text{CH}(1)\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})(2)$. — On l'obtient en chauffant à 100° un mélange d'indanedione et d'aldéhyde salicylique. Prismes orangés à reflets violets, f. 196, avec décomposition. SO^4H^2 la colore en rouge et prend lui-même une teinte jaune. Les alcalis fournissent une solution rouge fuchsine peu stable. Son dérivé acétylé crist. en aig. f. 124-125°.

2 Ethoxybenzalindanedione

— Obtenue à partir de l'aldéhyde éthylsalicylique ; aig. jaunes ou rhomboédres, f. 135°. SO^4H^3 la dissout en rouge.

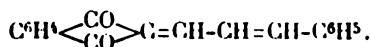
3 Oxybenzalindanedione

— Se prépare au moyen de l'oxyaldéhyde corresp. Lamelles jaunes, f. 222°, colorées en rouge par SO^4H^3 . Les alcalis donnent une liqueur jaune. Son dérivé acétylé crist. en aig. légèrement jaunes, f. 140°. Le dérivé éthoxylé crist. en tables jaunes, f. 131-132°, que SO^4H^3 dissout en se colorant en jaune.

4' Oxybenzalindanedione

— Aig. jaunes, f. 239°. Les alcalis la colorent en orangé et SO^4H^3 en rouge-jaune. Le dérivé acétylé crist. en aig. légèrement jaunes, f. 162°, et le dérivé éthoxylé en grosses aig. jaunes, f. 139°. Soluble en rouge jaune dans SO^4H^3 .

Furalindanedione $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{C}^4\text{H}^3\text{O}$. — Aig. vertes, f. 203°, que SO^4H^3 colore en rouge.

Cinnamylidène indanedione

— Aig. orangées, f. 150-151°.

Lorsqu'on chauffe l'indanedione pendant 12-24 h. à 120-125°, on obtient l'anhydro-indanedione de MM. Wislicenus et Kötze

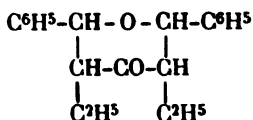
$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \\ \diagdown \text{CH}^2 \end{array} \text{CO}$, soluble dans les alcalis, et en

outre le tribenzoylène-benzène $\left(\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{C} \end{array} \right)^3$, que les alcalis laissent insoluble.

Aig. jaunes, f. 360°, colorées en orangé par SO^4H^3 . Ce corps est identique à celui qu'on obtient par action de SO^4H^3 sur l'anhydro-diindanedione.

E. BLAISE.

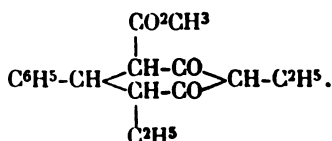
Action de la benzaldéhyde sur les cétones ; D. VORLANDER
(*D. ch. G.*, t. 30, p. 2261 ; 25.10.97). — *Dipropylcétone*. — La condensation a été effectuée au moyen de la soude, en tube scellé, pendant un mois. On obtient ainsi la diéthylidiphénylhydropyrone



et, en outre, la benzaldipropylcétone

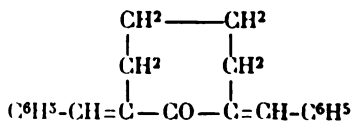


liquide bouillant à 176-178° sous 40 mm. Tandis qu'avec la diéthylcétone on obtient surtout le dérivé hydropyronique, la dipropylcétone fournit, en plus forte proportion, la benzaldipropylcétone. Cette dernière se condense avec le malonate de méthyle, en présence du méthylate de sodium avec production de phényldiéthylhydrorésorcyate de méthyle



prismes f. 139°. Colore Fe^3Cl^6 en brun. Monobasique. Dans les mêmes conditions, la diéthylcétone fournit le phényldiméthylhydrorésorcyate de méthyle; celui-ci, saponifié, fournit un acide bibasique, f. 124 avec dégagement de CO^2 et production de phényldiméthylhydrorésorcine. FeCl^3 colore en brun la sol. alc. de l'acide et la teinte passe au violet par addition d'eau. La phényldiméthylhydrorésorcine ne colore plus Fe^3Cl^6 en violet, f. 140-142°.

Subérone. — La condensation fournit la dibenzalsubérone



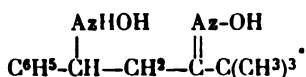
f. 107°. Son tétabromure f. 185° avec décomposition.

Pinacolone et pinacone. — La pinacolone donne la benzalpinacolone qui fera l'objet d'un autre mémoire. La pinacone ne réagit pas.

L'auteur a également étendu ses recherches à la méthylpropylcétone, à la phorone, à l'oxyde de mésityle, etc., mais ne fournit pas de résultats définitifs.

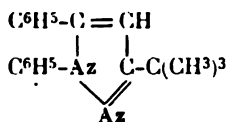
E. BLAISE.

Sur la benzalpinacolone; D. VORLANDER et F. KALKOW (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2268; 25.10.97). — La benzalpinacolone $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH=CH-CO-C(CH}_3)_3$ s'obtient par action de la benzaldéhyde sur la pinacolone en présence de lessive de soude à 10 0/0. F. 41°. Eb. 154° sous 25 mm. Par action de l'hydroxylamine, on obtient un corps crist. en aig., f. 145-146°, et dont la composition correspond à la formule $\text{C}^{13}\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{O}^2$. Sa constitution peut être la suivante :



La benzalpinacolone se condense avec l'éther malonique sodé en donnant un acide tribasique qui se transforme, par perte de CO^2 , en l'acide $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{-CO-C(CH}_3)_3 \\ \text{CH}_2\text{-CO}^2\text{H} \end{smallmatrix}$. F. 124°. Son oxime crist. en prismes, F. 131°; son amide crist. en aig., f. 133°.

Par action du brome sur la benzalpinacolone, on obtient le dibromure $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CHBr-CHBr-CO-C(CH}_3)_3$, prismes f. 124°. Ce dibromure, traité par KOH alc. fournit la dicétone $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH}_2\text{-CO-C(CH}_3)_3$. Eb. 161-165° sous 25 mm. FeCl_3 la colore en rouge sang. Traitée par le Br, elle donne un dér. monobromé $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CHBr-CO-C(CH}_3)_3$ crist. en prismes, f. 106°. La dicétone fournit d'autre part, avec la phénylhydrazine, le dérivé pyrazolique



prismes f. 77°. Eb. 229-231° sous 25 mm. Enfin, traitée par les alcalis, elle est décomposée en acétophénone, pinacolone, acide benzoïque et acide triméthylacétique. L'auteur conclut de ces faits que la pinacolone possède la constitution cétonique.

E. BLAISE.

Contribution à l'étude des dicétones mésityléniques; Hermann WEIL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 4285; 14.6.97). — Par l'action

des chlorures d'acides sur la mésitylène en présence de chlorure d'aluminium, on a préparé les corps suivants :

Dipropionylmésitylène.....	$C^6H(CH^3)_3(COC^2H^5)^2$, F. 101-102°.
Dibutyrylmésitylène.....	$C^6H(CH^3)_3(COC^2H^7)^2$, F. 36°.
Diisobutyrylmésitylène.....	$C^6H(CH^3)_3(COCH<\overset{CH^3}{\underset{CH^3}{ }})^2$, huile incrist.
Divalérylmésitylène.....	$C^6H(CH^3)_3(CO.C^4H^9)^2$, F. 55°.
Dicénanthylmésitylène.....	$C^6H(CH^3)_3(CO.C^6H^{13})^2$, huile incrist.

On n'a pas réussi à obtenir des dicétones mixtes. L. SIMON.

Condensation supposée du benzile avec l'alcool éthylique; F. R. JAPP (*Chem. Soc.* t. 71, p. 297). — Le composé obtenu par l'auteur en collaboration avec Miss Owens (*Chem. Soc.*, t. 47, p. 90), par action du benzile sur l'alc. éthylique, est en réalité identique à l'anhydracétonebenzile $C^{11}H^{14}O^4$. Sa formation est due, non pas à l'alc. éthylique, mais à l'acétone qui souille le « methylated spirit » (alc. dénaturé avec 10 0/0 d'esprit de bois brut). Ce fait explique la grande quantité d'alc. requise pour la préparation.

Le composé n'est donc pas, ainsi qu'on l'avait cru, l'éthylidibenzoïne, décrite par Limpricht et Schwanert sous la formule $C^{10}H^{10}O^4$ et les critiques adressées autrefois à l'exactitude de cette formule, doivent être retirées. H. COPAUX.

Sur quelques amidocétones; L. BEHR-BREGOWSKI (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1515; 14.6.97). — Les recherches ont porté sur l'amidohexylméthylcétone $C^5H^{11}-CH(AzH^2)-CO-CH^3$, sur l'isoamylamidocétone $C^5H^{11}-CH(AzH^2)-CO-CH^3$ et sur l'amidoéthylphénylcétone $C^6H^5-CO-CH(AzH^2)-CH^3$. Ces corps ont été préparés par la méthode au nitrite d'amyle suivie de réduction par le chlorure stanneux; ils ont été caractérisés par leurs picrates. On a étudié l'action du sulfocyanure de potassium et celle du cyanate de potassium qui conduisent respectivement à des imidazoylemercaptans et à des imidazols d'une part, à des imidazolones et à des pyrazines de l'autre. L. SIMON.

Sur la « phosphorylation » des phénols; W. AUTENRIETH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2369; 25.10.97). — Les éthers phosphoriques des phénols ont été préparés jusqu'ici en chauffant plusieurs heures les phénols avec PCl^3 ou $POCl^3$. En faisant des recherches sur les acides β -chlorocrotoniques isomères, l'auteur a observé que leurs chlorures réagissent aussi facilement que le chlorure de benzoyle

sur les phénols, l'ammoniaque et les amines en présence de lessive de soude en excès. Frappé de ce fait, car les chlorures des deux acides β chlorcrotoniques sont facilement décomposés par l'eau et immédiatement par la lessive de soude étendue, l'auteur a eu l'idée de rechercher si d'autres chlorures acides, même parmi ceux qui sont facilement décomposés par la soude, réagiraient avec les phénols et les amines à la manière du chlorure de benzoyle. Il a trouvé que tel était en effet le cas avec l'oxychlorure de phosphore. En dissolvant un phénol dans la lessive de soude à 10 0/0 et ajoutant peu à peu en refroidissant et en agitant un peu plus de la quantité théorique de POCl_3 , on obtient toujours deux dérivés du phénol en général faciles à isoler, soit l'éther phosphorique neutre $\text{PO}(\text{OR})_3$ et le sel de soude de l'acide phosphorique disubstitué, $(\text{RO})_2\text{PO}.\text{OH}$ dans lequel R représente un résidu aromatique quelconque. L'éther neutre constitue en général le produit principal de la réaction, il se sépare sous la forme d'une huile épaisse, se concrétant peu à peu, ou d'une masse blanche cristalline qu'on peut extraire à l'éther.

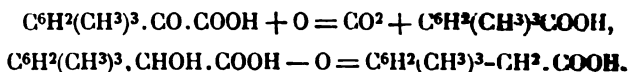
Le liquide alcalin, après avoir été extrait à l'éther, laisse déposer par addition d'acide chlorhydrique étendu l'acide phosphorique disubstitué, le plus souvent sous la forme d'un précipité blanc cristallin. Ces composés sont très stables envers l'eau, les acides étendus et les alcalis étendus; leur groupe hydroxylique peut être remplacé par du chlore lorsqu'on chauffe ces acides avec PCl_5 ; les chlorures acides qui en résultent donnent sous l'action de AZH_3 en excès des amides phosphoriques $(\text{RO})_2\text{POAZH}_2$. Les éthers neutres sont saponifiés par 1 eq. de potasse en solution alcoolique en 1 mol. de phénol et d'acide phosphorique disubstitué. On trouvera dans la partie expérimentale la description d'un grand nombre de composés correspondant aux formules générales ci-dessus, préparés d'après la méthode de l'auteur et dont une partie ont déjà été obtenus par les autres procédés. Si l'on compare entre eux les points de fusion des dérivés phosphoriques décrits, on voit que les éthers neutres fondent plus bas que les acides phosphoriques disubstitués correspondants et que ceux-ci fondent aussi plus bas que leurs amides.

F. REVERDIN.

Sur les soi-disant migrations dans la série mésitylénique; Victor MEYER et Wilhelm MOLZ (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1270; 14.6.97). — Contrairement à ce qui a été annoncé : 1° la mésitylène est un corps unique; 2° l'acétomésitylène est un corps unique; 3° l'acide mésitylénecarbonique, qu'on obtient par oxydation

de l'acétomésitylène, est accompagné d'un autre acide qui n'est pas son isomère, l'acide prehnitique, mais a une constitution toute différente, celle de l'acide mésitylèneacétique $C^6H_2(CH_3)_3.CH_2.COOH$.

L'oxydation de l'acétomésitylène conduit tout d'abord au dérivé glyoxylique correspondant, et c'est ce corps qui fournit, par distillation sèche, l'acide mésitylènegarbonique, mais l'acide glyoxylique substitué est accompagné du dérivé glycolique correspondant, et c'est celui-ci qui donne naissance à l'acide mésitylèneacétique.



L'acide mésitylèneacétique f. 166-167°, comme l'acide prehnitique et peut-être, comme lui, facilement étherifié; c'est ce qui explique qu'on les ait confondus. On l'a identifié avec l'acide provenant de l'hydrogénation par l'acide iodhydrique de l'acide métyl-glyoxylique; pour cela on a proposé les acides dinitrés et leurs éthers inéthyliques. Le mésitylène ne se prête donc point aux migrations du groupe méthyle, contrairement aux affirmations antérieures.

L. SIMON.

Sur l'acide v.-durolcarbonique; Victor MEYER et W. MOLL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1277; 14.6.97). — Pour préparer cet acide, on est parti du durol solide qu'on sulfone; on obtient ainsi un mélange des composés sulfonés du prehnitol (v.-durol) et de pseudocumène. On sépare ces deux hydrocarbures par distillation fractionnée et on soumet le v.-durol à la méthode de Gotterman; on introduit ainsi le groupe carboxyle.

L'acide prehnitol carbonique ainsi obtenu se présente, après cristall. dans la ligroïne, en aiguilles blanches, f. 168-169° et est facilement étherifiable par la méthode de Fischer (acide chlorhydrique en sol. alc. à 3 0/0). L'éthérification est donc un excellent moyen de le séparer de ses deux isomères: l'acide du durol soluble (F. 176°, 5) et celui de l'isodurole (F. 164°).

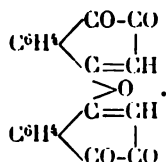
L. SIMON.

Sur un isomère de l'acide triphénylacrylique et la transformation de celui-ci en celui-là; Victor MEYER et Hermann WEIL (*D. ch. G.*, t. 30, p. 128, 14.6.97). — La fusion de la diphenylindone avec un alcali caustique fournit un acide isomère de l'acide triphénylacrylique, vraisemblablement l'acide diphenyl- α -vinylbenzoïque. Les deux isomères, traités par le chlorure de zinc au bain d'huile, régénèrent l'indone. On peut donc passer de

l'acide triphénylacrylique à son isomère par l'intermédiaire de la diphénylindone, mais le passage inverse ne paraît pas possible.

L. SIMON.

Sur l'oxyde de di- β -naphtoquinone; H. WICHELHAUS (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2199; 25.10.97). — On obtient facilement l'oxyde de di- β -naphtoquinone en chauffant au b.-m. 1 p. de β -naphtoquinone avec 4 p. de FeCl_3 dissous dans 40 p. d'eau, en ayant soin d'agiter vivement, de manière à ce que la quinone ne se prenne pas en masse. L'oxydation commence déjà à 50° , la solution au bout de $1/4$ à $1/2$ heure, dépose subitement une poudre jaune, constituée par l'oxyde de di- β -naphtoquinone; on filtre et on lave à l'eau rendue acide par HCl . L'oxyde de di- β -naphtoquinone crist. en aig. fines, jaune orange, F. 245° ; elle fournit, avec l'eau, des hydrates à 2 et à 5 mol. H_2O ; ces hydrates teignent la soie en brun rouge et la laine en brun à noir. En oxydant ce composé en sol. alcaline par KMnO_4 , on obtient de l'acide phtalique; lorsqu'on le réduit, on obtient, suivant les conditions, des composés différents dans lesquels la liaison par l'oxygène est maintenue ou non, l'auteur supposant que l'oxyde en question correspond à la constitution



La plupart des réducteurs conduisent à des produits qui s'oxydent de nouveau, tel est le cas de la poudre de zinc en présence d'un alcali. Il en est de même lorsqu'on traite l'oxyde précipité de sa solution alcaline par une solution de SnCl_2 additionnée de 2 m. HCl . En transformant le produit de réduction en dérivé acétylé, d'après la méthode de Liebermann, on a pu isoler une combinaison de F. $164-165^\circ$ correspondant à la formule $\text{C}^{10}\text{H}_5(\text{OC}^2\text{H}_3\text{O})_2$. En réduisant par SO_2 , on obtient une poudre bleu foncé, crist., F. 138° , correspondant à la formule $\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{O}_5$, tandis qu'en réduisant par H_2S en solution dans l'acide acétique ou dans l'acétone, puis faisant bouillir le produit de la réaction avec de l'acide acétique il se forme un dioxynaphtalène diacétylé $\text{C}^{10}\text{H}_6(\text{OC}^2\text{H}_3\text{O})_2$, F. 173° .

Parmi les dérivés de l'oxyde de dinaphtoquinone, l'auteur signale une dioxime $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{Az}^2\text{O}^3$ et une hydrazone $\text{C}^{20}\text{H}^{16}\text{Az}^2\text{O}^4$,

F. 264°. Il cite encore les combinaisons qu'on obtient en faisant réagir sur l'oxyde en question les bases de la série aromatique ou les phénols, combinaisons qui renferment encore un des résidus de naphthalène de l'oxyde.

F. REVERDIN.

Sur la furfurobenzidine ; Hugo SCHIFF (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2302 ; 25.10.97). — A propos d'une récente communication de R. Ehrhardt sur l'action du furfurol sur les p.-diamines dans laquelle il est entr'autres question de la furfurobenzidine et de la furfurotoluidine, l'auteur rappelle qu'il a déjà décrit ces bases en 1878 et en 1890 et que, contrairement à ce qu'avance E., il a bien eu entre les mains la furfurobenzidine pure qui a été analysée et qui se présente sous la forme de petites aiguilles jaune pâle, correspondant à la formule $(C^6H^4.Az : C^5H^4O)^2$. Les travaux sur ces sujets ont été publiés dans les *Liebig's Annalen* et dans les *Berichte*.

F. REVERDIN.

Sur les chlorhydrates des diphenyloxéthylamines ; E. ERLENMEYER jun. (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1525 ; 28.6.97). — En réduisant l'oxime de la benzoïne, l'auteur a obtenu un mélange de 2 bases, dont l'une est connue depuis longtemps (diphenyloxéthylamine) et fournit un chlorhydrate crist. en prismes hexagonaux, et dont l'autre crist. en prismes monocliniques. Lorsqu'on traite le mélange des bases par HCl, le tout devient gélatineux, puis crist. et constitue un mélange des 2 sels. Les 2 modifications peuvent être transformées l'une dans l'autre par des crist. dans H^2O . En décomposant les 2 sels par NaOH, on obtient une même base crist. en aiguilles f. 163°. Les 3 chlorhydrates (monoclinique, hexagonal, gélatineux) constituent donc un phénomène de trimorphisme.

P. FREUNDLER.

Sur l'acide p.-nitrodiazobenzénique ; Robert DIETRICH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 1253 ; 14.6.97). — L'ac. p. nitrodiazobenzénique $AzO^2.C^6H^4.Az^2O^2H$ crist. en aiguilles jaunes f. à 112° qui se transforment facilement en dintraniline 2.4. Le sel de Na $C^6H^4.Az^2O^2Na$, est crist. en tables jaunes ; les sels de Pb et d'Ag sont des pptés jaunâtres. L' α -méthyl-p.-nitrophénylnitramide $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup Az(CH^3) \\ \diagdown AzO^2 \end{smallmatrix} .AzO^2$, crist. en aiguilles jaune d'or f. à 140° ; elle est entraînée par les vapeurs d'eau, et s'isomérisse facilement en donnant de la dinitro-2.4-méthylaniline f. à 175°. — Le dérivé éthylique $AzO^2.C^6H^4.Az(C^2H^5).AzO^2$ crist. en aiguilles jaunâtres f. à 90°. — L'éther méthylique vrai $AzO^2.C^6H^4.Az^2O^2CH^3$ se pré-

sous forme d'aig. soyeuses blanchâtres, f. à 109°, 5. Les ac. raux le transforment en sels du p.-nitrophényldiazonium et alc. en sel isodiazoïque. Par transposition moléc. on obt. de nitraniline-2.4 résultant de la saponification préalable de r. — L'éther éthylique $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2\text{C}^2\text{H}^5$, crist. en pail- jaunâtres f. à 83°.

P. FREUNDLER.

azotation des anilines fortement substituées et leur sformation dans les nitriles correspondants; A. CLAUS et FALLBAM (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 48-71; 11.8.97). — azotation des anilines polybromées n'a lieu qu'en solution très ; il suffit alors de verser la solution dans une solution de ure cuivreux pour obtenir le nitrile correspondant.

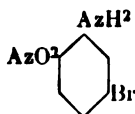
aniline tétrabromée-2.3.4.6 s'obtient par bromuration de l'ani- n.-bromée; elle fond à 115°, elle se transforme en tétrabro- zonitrile-2.3.4.6 longues aiguilles f. à 123°. Ce nitrile n'a re saponifié.

tétrabromaniline-2.3.4.5 est préparée par un procédé rné. La m.-bromaniline nitrée fournit deux nitrobromanilines ères :



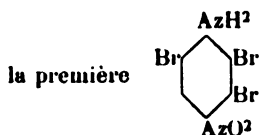
Fond à 173°.

et

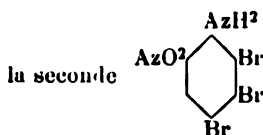


Fond à 151°.

raitées par deux molécules de brome, fournissent :



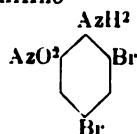
Fond à 131°.



Fond à 161°.

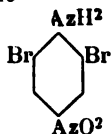
remplaçant par diazotation le groupe AzH^2 par Br , les deux s fournissent le même tétrabromonitrobenzène f. 107°; la bromaniline correspondante f. 122°, le tétrabromobenzoni- 2.3.4.5 f. 124°.

2.4-dibromo-6-nitraniline



obtenue par bromuration de l'o.-nitraniline f. 127°; si on remplace par diazotation AzH^2 par Br, on obtient le *2.3.5-tribromonitrobenzène* qui est volatil avec la vapeur d'eau; f. 81°. La *tribromaniline* correspondante f. 91°.

La p.-nitraniline, traitée par deux molécules de brome, fournit la *2.6-dibromo-4-nitraniline*



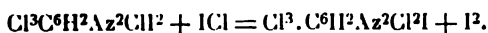
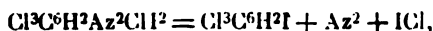
f. 202°; la diazotation en présence d'acide bromhydrique la transforme en *tribromonitrobenzène-3.4.5* f. 112°.

La tétrabromaniline symétrique, f. 130°, se diazote avec difficulté; elle fournit cependant le *tétrabromobenzonitrile* f. 124°.

L. BOUVEAULT.

Sur la transposition moléculaire des chlorures de bromodiazotiques en bromures de chlorodiazotiques; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2334; 25.10.97). — On a déjà signalé plusieurs fois la transformation des chlorures de bromodiazotiques $\text{BrR}^{\cdot}\text{Az}^2\text{Cl}$ en bromures de chlorodiazotiques $\text{ClR}^{\cdot}\text{Az}^2\text{Br}$. Cette transformation, qui est souvent spontanée, peut être influencée par la température, la réaction acide ou neutre du milieu, la position occupée par l'élément halogène dans le noyau aromatique, etc. — Le phénomène se produit plus facilement à chaud qu'à froid, en sol. alc. qu'en sol. aq., en sol. concentrée qu'en sol. diluée. Il s'effectue toujours dans le sens qui tend à donner naissance au corps le plus explosif, c.-à-d. au bromure de diazonium. — L'auteur décrit un certain nombre de ces isomérisations. Les chlorures employés ont été préparés, en général, en traitant par le nitrite d'amyle un sol. alc. de l'amine bromée saturée de gaz HCl. — Le chlorure de *dibromo-2.4-diazobenzène* $\text{Br}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{Cl} + \text{H}^2\text{O}$ crist. en aiguilles incolores ins. dans l'éther. Il se transforme rapidement en sol. alc. en *bromure de chlorobromodiazobenzène* $\text{ClBr}^{\cdot}\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{Br}$, poudre crist. jaune, peu sol. dans l'alc. — Si l'on sature la sol. alc. du précédent par du gaz HCl, il passe à l'état de *bromure de dichloro-2.4-diazobenzène* $\text{Cl}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{Br}$, poudre microcrist. sol. dans l'alc. — On a préparé par des procédés analogues les composés suivants, en partant de la dibromo-2.4-toluidine: $\text{Br}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{Cl}$ (aiguilles incolores); $\text{ClBr}^{\cdot}\text{C}^6\text{H}^3\text{CH}^3\text{Az}^2\text{Br}$ (masse crist. jaune); $\text{Cl}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{CH}^3\text{Az}^2\text{Br}$ (poudre jaune). A partir

de la *dibromo-2.6-p.-toluidine*, le chlorure de dibromo-p.-diazotoluène, qui se transforme déjà en sol. aq. en bromure de dichloro-p.-diazotoluène. — Le bromure de dibromo-2.6-p.-diazotoluène se présente sous 2 modifications, l'une jaune, l'autre brune, qui font explosion à 98° et qui se transforment l'une dans l'autre sous l'influence de la lumière. — La m.-dibromaniline-3.5 fournit par diazotation un *chlorure de dibromodiazobenzène* $\text{Br}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{Cl}.\text{HCl} + 4\text{H}^2\text{O}$ qui passe peu à peu à l'état de sel moins acide $[\text{Br}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{Cl}]^2.\text{HCl}$. Le *sel neutre* constitue une poudre blanche qui ne s'isomérise dans aucune condition. Les dérivés o. et p. paraissent donc seuls susceptibles de transposition. Le *sel* $\text{Br}^2(2.4.6).\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{Cl}.\text{HCl}.4\text{H}^2\text{O}$ est le seul produit résultant de la diazotation de la tribromaniline 2.4.6. Il se transforme lentement en sol. aq., rapidement en sol. alc. dans les sels $\text{Br}^2\text{Cl}.\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{Br}$ f. à 96° et $\text{Cl}^2\text{BrC}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{Br}$. La substitution complète des atomes de Br par Cl n'a été effectuée qu'en présence d'un grand excès de gaz HCl. Le *chlorure de trichlorodiazobenzène* constitue une poudre blanche sol. dans H^2O . — En traitant par l'éther le chlorure $\text{Br}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{Cl}.\text{HCl} + 4\text{H}^2\text{O}$, on obtient le *chlorure de chlorodibromodiazobenzène* $\text{Br}^2\text{Cl}.\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{Cl} + 4\text{H}^2\text{O}$ sous la forme d'une poudre blanche. — M. Schleissing a préparé un certain nombre de sels doubles de diazonium. Le *bromomercure de tribromodiazonium* crist. en aiguilles jaunes f. à 160°, sol. dans H^2O bouil. L'*iodocadmiate* $\text{Br}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{I} + \text{CdI}^2$ est brun et peu stable; celui qui a pour formule $(\text{Br}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{I})^2\text{CdI}^2$ est rouge et se forme à basse température. — Le *dibromure* $\text{Cl}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{Cl}.\text{Br}^2$ s'obtient en traitant le chlorure par une sol. chloroformique de Br. Masse crist. jaune f. à 136°. Le *diiodure* $\text{Cl}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{Cl}.\text{I}^2$ est en crist. brunâtres ins. dans l'alc. et l'éther. Il se décompose à la lumière suivant les équations

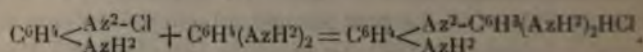


Le *dichlorure* $\text{Cl}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2\text{Cl}^3$ crist. dans l'ac. acétique en prismes jaunes f. à 156°. — Le *bromoiodure* $\text{Cl}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2.\text{ClBrI}$ est en aiguilles orangées f. à 132°, sol. dans l'alc. — L'*hexachlorodiazamidobenzène* $\text{Cl}^2\text{C}^6\text{H}^3\text{Az}^2.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^3$ s'obtient dans la diazotation de la trichloraniline 2.4.6, sous forme d'aiguilles blanches qui se décomposent à 141°. — L'*hexabromodiazomidotoluène* $\text{Br}^2.\text{(CH}^3\text{)C}^6\text{H}.\text{Az}^2.\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}.\text{(CH}^3\text{)Br}^3$ est amorphe.

P. FREUNDLER.

Un dernier mot sur l'isomérisie des diazoïques; C. BLOMS-TRAND (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 481-502; 26.6.97). — Article de polémique.

Sur le brun Bismarck; R. MÖHLAU et L. MEYER (*D. ch. G.*, 30, p. 2203; 25.10.97). — Une publication récente de Taüber et Walder engage les auteurs à communiquer le résultat de leurs recherches sur le même sujet. Dans le but de vérifier les indications de Caro et Griess d'après lesquelles la partie principale du brun Bismarck serait constituée par du triamidoazobenzène, les auteurs ont préparé ce composé en diazotant l'acide phénylène-oxamique, copulant le dérivé diazoïque avec la m.-phénylène-diamine et saponifiant la matière colorante par H^2SO^4 étendu. Le triamidoazobenzène a été purifié par crist. de son chlorhydrate qui correspond à la formule $C^{12}H^{13}Az^3 \cdot 2HCl + 2H^2O$. Il se dissout dans H^2O en jaune rouge passant au rouge bleu par addition d' HCl conc.; il ne se fixe pas sur le coton non mordancé. La base elle-même f. $143^{\circ},5$; son dérivé triacétylé est en aig. fines et jaunes, f. 264° . En faisant réagir le nitrite de soude sur le chlorhydrate de m.-phénylènediamine, les auteurs ont observé les mêmes faits que Taüber et Walder; ils ont cherché les conditions les plus favorables à la formation du triamidoazobenzène sans arriver cependant à le produire comme composé principal de la réaction. Le meilleur rendement en triamidoazobenzène a été obtenu en travaillant d'après l'équation :



F. REVERDIN.

Formation d'oxytriazols substitués, à l'aide de la phénylsemicarbazide; George YOUNG et Henry ANNABLE (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 200). — Les auteurs ont montré antérieurement que l'oxydation d'un mélange de phénylsemicarbazide et de benzaldé-

hyde conduisait au diphényloxytriazol

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{-Az-Az} \\ | \qquad \qquad \diagup \\ C^6H^5\text{-C=Az} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} C\text{-OH} \\ \diagdown \end{array}$$

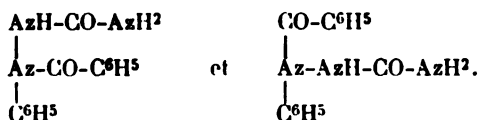
Il ont discuté les réactions intermédiaires en s'arrêtant à l'idée d'une oxydation de la phénylsemicarbazide en phénylazocarbanamide, puis d'une condensation de ce dernier corps avec la benzaldéhyde.

Mais Widman ayant depuis prouvé (*D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 348) que la benzoylphénylsemicarbazide, dont la formation dans la réaction précédente était théoriquement possible, se condense en

diphényloxytriazol, sous la seule influence des alcalis, les auteurs ont répété leurs essais en l'absence des alcalis primitivement employés. Ils ont constaté que la benzaldéhyde réagit sur la phénylazocarbamide en donnant le diphényloxytriazol, le rendement étant amélioré par la présence du chlorure ferreux.

Quant à la benzoylphénylsemicarbazide qui devait être soumise aux essais de condensation, deux méthodes de préparation se présentaient : celle de Michaelis et Schmidt (addition d'ac. cyanique à la benzoylphénylhydrazine asymétrique) et celle de Widman (action du chlorure de benzoyle sur la phénylsemicarbazide). La seconde étant adoptée, le produit obtenu possédait un point de fusion différent de celui de Widman (210-211°) et identique à celui de Michaelis (202-203°).

On en conclut qu'il existe deux 1-benzoyl-1-phénylsemicarbazides, dont l'isomérisie peut s'expliquer par ce fait que 2 des at. d'Az sont attachés respectivement à des groupes différents, selon les formules :



Des exemples semblables ont été indiqués par Miller et Plösch (*D. ch. G.*, t. 29, p. 1462).

Ces recherches ont dû être interrompues sans qu'on puisse assigner à chacun des isomères la constitution qui lui revient.

Le corps étant préparé, sa condensation n'a pu être effectuée par aucun moyen. Les auteurs en concluent à l'exactitude de leurs vues primitives sur la formation de diphényloxytriazol et à la non-production de benzoylphénylsemicarbazide dans la réaction étudiée.

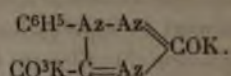
Les aldéhydes produisant des oxytriazols sont : la métanitrobenzaldéhyde, la paranitrobenzaldéhyde et les aldéhydes métatoluïque, téréphtalique et cinnamique.

H. COPAUX.

Oxydation du phénylstyrenyloxytriazol; G. YOUNG (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 311). — En oxydant le phénylstyrenyloxytriazol par MnO_4K en sol. alcal., Widman avait obtenu directement le phényloxytriazol et non l'ac. phényloxytriazolcarboxylique comme il s'y attendait.

Il n'a cependant reconnu ainsi que le résultat final et les détails

expérimentaux contenus dans le présent mémoire montrent la formation réelle du sel potassique de l'ac. indiqué



Les sels métalliques et les éthers-sels de ce nouvel ac. sont stables; l'ac. libre se décompose en CO^2 et phényloxytriazol. Ces résultats coïncident avec ceux obtenus par Bladin (*D. ch. G.*, t. 23, p. 1810, 3785) avec l'ac. phényltriazoldicarboxylique.

H. COPAUL.

Sur la réduction et l'oxydation de l' $\alpha\mu$ -diméthylloxazol et sur ses produits de condensation avec l'aldéhyde acétique; M. OESTERREICH (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2254; 25.10.97). — L'auteur pré-

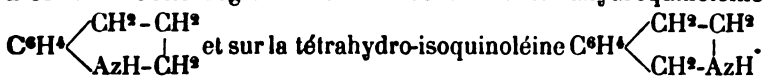
pare l' $\alpha\mu$ -diméthylloxazol $\text{CH}^3.\text{C} \begin{array}{l} \text{CH-O} \\ \text{Az}=\text{C} \end{array} \text{CH}^3$ avec un rendement

de 70 0/0, en chauffant pendant 10 h. au bain-d'huile un mélange d'acétamide et de chloracétone. — L'action de Na sur une sol. alc. bouillante de cet $\alpha\mu$ -diméthylloxazol, fournit l' $\alpha\mu$ -diméthylloxazol-dine $\text{C}^3\text{H}^6\text{AzO}$, sous forme d'un liquide mobile, à odeur poivrée, sol. dans l'alc. et l'éther, éb. 159° . Le chloroplatinate crist. en aiguilles rougeâtres, sol. dans H^2O et l'alc., qui se décomposent à 180° . Le picrate est en aiguilles jaune citron, f. avec décomposition à 104° , sol. dans H^2O et l'alc., peu sol. dans l'éther. La combinaison avec l'isosulfocyanate de phényle crist. en tables rhombiques, f. 145° , sol. dans l'alc. et l'éther, ins. dans H^2O ; la combinaison avec l'isocyanate de phényle est en aiguilles blanches, ins. dans H^2O , sol. dans l'alc., F. 225° . La benzoyl- $\alpha\mu$ -diméthylloxazolidine $\text{C}^{12}\text{H}^{15}\text{AzO}^2$ crist. en paillettes blanches, f. à 116° , sol. dans l'alc. — L'oxydation de l' $\alpha\mu$ -diméthylloxazol par KMnO^4 à 4 0/0 en sol. neutre, fournit un ac. μ -méthylloxazol-2-carbonique $\text{C}^3\text{H}^5\text{AzO}^3$, qui crist. en aiguilles f. à 288° , sol. dans l'alc., l'éther et H^2O . Le sel d'Ag est un ppté blanc. En chauffant le diméthylloxazol avec l'aldéhyde acétique en vase clos, à $140\text{--}152^\circ$, on obtient de l'éther acétique et une base $\text{C}^4\text{H}^5\text{Az}$ à odeur pyridique, bouillant à 157° , peu sol. dans H^2O . Le chloroplatinate constitue une poudre crist., sol. dans H^2O , qui se décompose à 185° . Le chloraurate f. à 92° ; aiguilles jaune d'or, sol. dans l'alc. Le picrate crist. en aiguilles rhombiques jaunes, f. avec décomposition à 125° , sol. dans l'alc. et H^2O , ins. dans l'éther. Le chloromercurate est en paillettes blanches; le phosphomolyb-

date constitue un ppté blanc sol. dans l'alco., ins. dans H²O et l'éther. Le *tannate* est également un ppté blanc floconneux.

P. FREUNDLER.

Sur l'action de l'eau oxygénée sur la tétrahydroquinoléine et sur la tétrahydro-isoquinoléine; E. MAASS et R. WOLFFENS-TEIN (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2189; 25.10.97). — On sait que l'action de H²O² sur les bases pipéridiques donne naissance à des aminoaldéhydes lorsque le noyau renferme un groupement AzH entre 2 CH². — Cette règle a été vérifiée sur la tétrahydroquinoléine



La 1^{re}, en effet, n'est pas attaquée par H²O²; la 2^e donne naissance à l'aldéhyde *aminométhylphénylacétique* $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CH}^2 - \text{CHO} \\ \text{CH}^2 - \text{AzH}^2 \end{cases}$; celle-ci f. à 77° et distille à 160-170° (H = 18^{mm}). Elle se polymérise facilement déjà à froid et réduit immédiatement les sels de Cu, Ag et Au. Le *picrate* f. à 139°. Cette base aldéhydique régénère la tétrahydro-isoquinoléine lorsqu'on la chauffe quelques heures avec Sn et HCl. Elle s'unit à NaHSO³ à froid. En traitant la combinaison brute par HCl, on obtient un produit crist. f. à 186°, sol. dans l'alco.,

auquel l'auteur attribue la constitution $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{CH}^2 - \text{CH} \cdot \text{SO}^3\text{H} \\ \text{CH}^2 - \text{AzH} \end{cases}$. —

Le *dérivé benzoylé* de l'aldéhyde aminométhylphénylacétique f. à 108°; il réduit la liqueur de Fehling.

P. FREUNDLER.

Dédoublément de l'acide pipécolique en ses deux composants optiques; Fritz MENDE (*D. ch. G.*, t. 29, p. 2887; 11.1.97). — La picoline est oxydée par le permanganate de potassium; le picolate de potassium est traité par l'acide sulfurique titré en quantité équivalente; on évapore à sec et on extrait à l'alcool.

L'acide picolique ainsi obtenu est réduit par le sodium en sol. alc. on rend acide au moyen d'acide chlorhydrique; il se forme du chlorhydrate d'acide pipécolique et du chlorure de sodium; on évapore à sec et on extrait à l'alcool absolu.

Le chlorhydrate d'acide pipécolique est ensuite traité par le carbonate d'argent; l'acide pipécolique ainsi obtenu fond à 261° comme l'a indiqué Ladenburg.

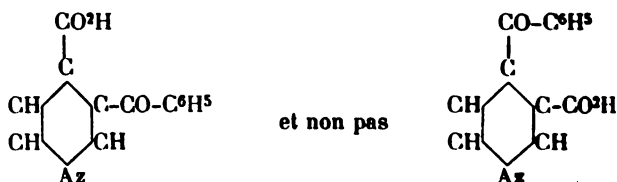
L'acide pipécolique a été dédoublé en ses éléments actifs au moyen d'acide tartrique, *d.*

L'acide pipécolique droit retiré de son bitartrate à l'aide d'acétate de plomb a comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +35^\circ$ environ.

L'acide pipécolique gauche retiré de sa combinaison avec l'acide tartrique lévogyre est identique à tous égards avec l'isomère droit au signe du pouvoir rotatoire près.

L. SIMON.

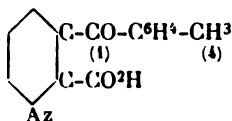
Sur l'acide β -benzoylisonicotianique ; M. FREUND (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 447-452 ; 30.8.97). — L'anhydride cinchoméronique se condense avec le benzène sous l'influence du chlorure d'aluminium ; on obtient un acide monobasique acétonique qui a pour constitution



Cet acide est isolé sous forme de sel de cuivre insoluble ; lui-même f. $210\text{--}211^\circ$; on établit sa constitution par sa transformation en β -benzoylpyridine, au moyen de la distillation par son sel de calcium. La β -benzoylpyridine est caractérisée par son oxime f. $161\text{--}163^\circ$.

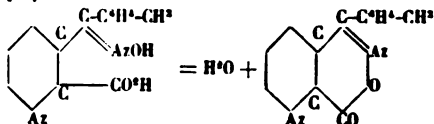
L. BOUVEAULT.

Sur l'acide β -toluylpicolique et la β -crésylpyridylcétone A. JUST (*Mon. f. Ch.*, t. 18, p. 452-460 ; 30.8.97). — L'anhydride quinoléique réagit sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium ; on obtient un acide en crist. microscopiques, f. 166° et qui constitue l'acide β -p.-toluylpicolique

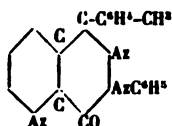


Il fournit un chlorhydrate cristallisé ; sa solution nitrique, additionnée de nitrate d'argent, fournit un sel d'argent cristallisé $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{AzO}^3\text{Ag} + \text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{AzO}^3$.

Cet acide, traité par l'hydroxylamine, fournit une oxime qui perd aisément une molécule d'eau en donnant la β -p.-crésylpyridortho oxazinone F. 217° :



La phénylhydrazine fournit de même un anhydride d'hydrazone

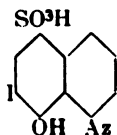


huileux, dont le chloroplatinate est crist.

Cet acide, distillé avec un excès à chaud, fournit la β -p.-crésyl-pyridylcétone f. 78°; l'oxime de cette dernière f. 167°.

L. BOUVEAULT.

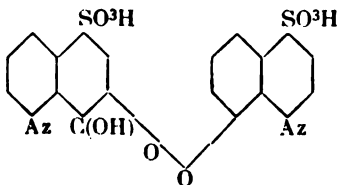
Sur la lorétine; A. CLAUS et S. BAUMANN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 457-481; 26.6.97). — La lorétine est un succédané de l'iodoforme constitué par l'acide m.-iodo-o.-oxyquinoléine-ana-sulfonique



Le sel de Ca, $[C^9H^4AzI(OH)SO^3]^2Ca + 2H^2O$, est insol. dans l'eau; les solutions alcalines fournissent un sel basique $O-C^9H^4IAz-SO^3$ $\begin{matrix} \diagup \\ Ca \\ \diagdown \end{matrix}$.

L'auteur décrit également le sel neutre de strontium $[C^9H^4AzI(OH)SO^3]^2Sr + H^2O$, celui de baryum $A^2Ba + 2\frac{1}{2}H^2O$, le sel basique $ABa + H^2O$, le sel neutre de magnésium $A^2Mg + 7H^2O$, le sel basique $AMg + 5H^2O$.

Le lorétinate de sodium, soumis à une longue éb. avec l'eau, se transforme abondamment en acide o.-oxyquinoléine-a.-sulfonique et en un composé f. 300°, formant des crist. jaunes et qui constitue une sorte d'oxyde



dont on a préparé le sel neutre de Ba qui contient $9H^2O$.

L. BOUVEAULT.

Sur l'acide p.-oxyquinoléine-*a*-sulfonique; A. CLAUS et A. KAUFMANN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 509-524; 12.7.97). — Cet acide ne fournit pas de dérivé iodé comparable à la lorétine. Il a tendance à donner, avec les alcalis, des sels basiques très solubles. Le sel de sodium $\text{ONaC}^9\text{H}^3\text{AzSO}^3\text{Na} + 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, le sel de potassium $\text{AK}^2 + 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, le sel de calcium $(\text{OHC}^9\text{H}^3\text{AzSO}^3)_2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$, le sel de baryum $\text{A}^2\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$ sont très solubles et bien crist. Le sel d'argent A^2Ag peu soluble, le sel de plomb $\text{A}^2\text{Pb} + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ insoluble.

On n'a pu, d'aucune manière, préparer ses éthers. La sulfamide, préparée à l'aide de chlorure d'acide, fond à 69-70°. La fusion alcaline fournit une dioxiquinoléine amorphe f. 310°, sa nitration donne l'*a*-nitro-p.-oxyquinoléine F. 137°.

L. BOUVEAULT.

Sur la méthyllorétine et la lorénite; A. CLAUS et A. KAUFMANN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 55, p. 524-542; 12.7.97). — La p.-toluquinoléine donne, par fusion alcaline, l'*o*-oxy-p.-méthyllorétine f. 96°; cette deuxième, sulfonée à son tour, donne naissance au dérivé para qui, iodé, se transforme en méthyllorétine $\text{I}(\text{OH})\text{C}^9\text{H}^3\text{Az}(\text{CH}^3)\text{SO}^3\text{H} + \text{H}^2\text{O}$.

Le sel neutre de sodium est orangé et anhydre, le sel basique est très soluble, le sel neutre de potassium $\text{AK} + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, le sel basique $\text{AK}^2 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, le sel d'ammonium AAzH^3 sont très solubles; le sel neutre de calcium A^2Ca est moins sol., le sel basique ACa est peu sol., le sel neutre de baryum $\text{A}^2\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$, le sel basique ABa sont moins sol. que les précédents. Le sel de strontium $\text{A}^2\text{Sr} + \text{H}^2\text{O}$ poudre orangée, le sel basique ASr presque insol.

Acide p.-iodo-*a*-oxyquinoléine-*o*-sulfonique. — Cet acide, isomère de la lorétine, a reçu le nom de lorénite; f. vers 230° en émettant des vapeurs d'iode. On l'obtient par sulfonation de l'*o*-oxyquinoléine et ioduration consécutive. Le sel neutre de sodium ANa est en lamelles carminées, le sel basique $\text{ANa}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ est très sol. et jaune, le sel de potassium $\text{AK} + 2\text{H}^2\text{O}$, le sel basique $\text{AK}^2 + x\text{H}^2\text{O}$ est aussi très sol.; on a aussi les sels, $\text{A}^2\text{Ca} + x\text{H}^2\text{O}$, $\text{ACa} + 4\text{H}^2\text{O}$, A^2Ba , ABa peu sol.

L. BOUVEAULT.

Contribution à l'histoire de l'hydrate de terpène et du sobrerol; Al. GINZBERG (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 290, 1897, fasc. 4). — L'auteur démontre que l'hydrate de terpène et le sobrerol ont été entrevus par divers chimistes bien longtemps avant d'avoir été décrits par les savants auxquels leur découverte est attribuée. Lui-même a trouvé le sobrerol dans de la térében-

thine française qui avait été abandonnée pendant plus d'un an au fond de grands vases placés devant une fenêtre. A. CORVSY.

Action de l'anhydride acétique sur les alcools monocycliques tertiaires de la série terpénique ; Al. GINZBERG (*Journ. Soc. chim. phys. R.*, t. 29, p. 249; 1897, fasc. 4). — L'auteur continue sur divers alcools tertiaires de la série terpénique l'étude qu'il a faite sur le *menthane-1.2.8-triol* (*Bull.*, t. 16, p. 1403). — Le *terpinéol* (Δ^1 -*menthène-8-ol*) chauffé à 110° avec l'anhydride acétique donne comme produit principal l'éther acétique et un peu de *dipentène* (semblable à celui de la terpène). — La *terpine* (*menthane-1.8-diol*) chauffée à 100-110° donne comme produit principal l'éther acétique du terpinéol, un peu d'éther diacétique de la terpène, de *dipentène* ($\Delta^{1.8}$ -*menthanediène*) et très peu de *terpinolène* ($\Delta^{1.4(8)}$ -*menthanediène*) et de *terpinène* ($\Delta^{3.5}$ -*menthanediène*). Dans ces conditions la terpène perd assez facilement le groupe OH fixé à C₁; celui qui est fixé à C₈ est plus stable. — Le *sobrérol* (Δ^1 -*menthène-6.8-diol*) à 105-115° donne l'éther diacétique. Le *menthane-1.2.8-triol* à 110° fournit l'éther triacétique; ce dernier distille sans décomposition sous 20^{mm}, mais à la pression ordinaire il perd les éléments de l'ac. acétique en formant la double liaison $\Delta^{8.9}$. A l'opposé de la terpène, c'est l'oxhydryle correspondant à C₁ qui est le plus fixe. — Le *menthèneglycol* (*menthane-4.5-diol*) à 150° donne l'éther diacétique et le produit de déshydratation ($\Delta^{3.5}$ -*menthanediène*). Le *pinolglycol*, à 140°, donne l'éther diacétique. — Ces expériences montrent que, dans les conditions indiquées, l'oxhydryle fixé à C₁ est beaucoup plus mobile que celui qui est fixé à C₈, excepté dans le cas où un autre groupe OH est fixé à un atome de carbone voisin de C₁. A. CORVSY.

Carvylamines isomères ; H. GOLDSCHMIDT et A. FISCHER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2069; 27.9.97). — L'auteur a montré précédemment que la réduction de la d.-carvoxime fournit deux amines. Il a reconnu que la g.-carvoxime en donne également deux par réduction. Ces amines sont énantiomorphes deux à deux.

Dérivés de la d.-carvoxime. — La réduction a été effectuée en liq. alc., au moyen du Zn et de l'acide acétique. Les bases α et β sont séparées à l'état de nitrate, le sel de l'amine β étant moins soluble dans l'eau que celui de son isomère α . — *Benzoyl- α -d.-carvylamine* C¹⁰H¹⁵.ArzH-CO-C⁶H⁵, aig. f. 169°; $n_D^{20} = -91,9$ (solution chloroformique). — α -d.-carvylurée C¹⁰H¹⁵-AzH-CO-AzH², obtenue par action de CAzOK sur la base.

Aig. f. 187°. — Benzoyl- β -*d*-carvylamine, aig. f. 103°. $\alpha_D = +176,6$.

Dérivés de la *g*-carvoxime : Benzoyl- α -*g*-carvylamine, aig. f. 169°. $\alpha_D = +92,6$. — Benzoyl- β -*g*-carvylamine, fusible 103°. $\alpha_D = -175,4$.

α , carvylamine racémique, f. 141°; le racémique β f. 140°.

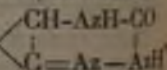
R. BLAISE.

Sur l'oxycamphre; O. MANASSE (*D. ch. G.*, t. 30, p. 650; 12.4.97). — On a déjà décrit sous le nom d'oxycamphres une dizaine de produits différents, dont quelques-uns ont été reconnus depuis comme n'ayant aucun droit à porter ce nom. L'auteur s'est occupé exclusivement de l'oxycamphre obtenu dans la réduction de l'orthoquinone du camphre; parmi les oxycamphres déjà décrits, un seulement se rapproche de ce dernier par ses propriétés, c'est le *camphérol*, obtenu par Schmiedeberg et Meyer dans l'action de l'acide chlorhydrique à 5 0/0 sur l'acide camphoglycuronique; la difficulté de se procurer ce camphérol ne lui a pas permis d'élucider cette question d'identité.

Si l'on réduit la quinone par la poudre de zinc et l'acide acétique, on obtient un produit f. 203-205° qui est un mélange équimoléculaire d'oxycamphre et d'anhydride camphorique. On réussit mieux en dissolvant la quinone dans l'éther, ajoutant de l'acide sulfurique étendu, puis de la poudre de zinc, et agitant jusqu'à décoloration du liquide éthéré. On sépare la couche éthérée, on sature la couche aqueuse de sel marin ou de sulfate d'ammoniaque et on agite à nouveau avec l'éther. On achève la purification en distillant le produit dans un courant de vapeur d'eau qui entraîne lentement l'oxycamphre, dont une partie se dissout dans l'eau. On l'extrait par saturation saline et enlèvement à l'éther, puis on le fait recrist. dans la ligroïne.

Il forme des crist. sublimables f. 203-205°, très solubles dans les dissolvants organiques (sauf la ligroïne), assés sol. dans l'eau. $\alpha_D = 9,5$. Il se dissout dans les alcalis, mais sans s'y combiner.

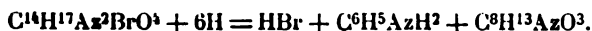
La semicarbazone est en prismes durs F. 182-183°; sa formation s'accompagne de celle d'un anhydride



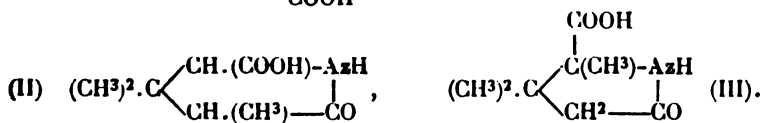
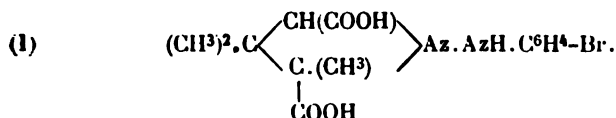
f. 208-209°. Sa phénylhydrazone est en aiguilles jaunes F. 137,5; son oxime (*isonitrosobornéol*) crist. avec 1/2 mol. d'eau et forme de belles pyramides f. 86-87°; anhydre F. 121-122°. Le dérivé benzoylé est liquide, le phénylsulfone F. 95-96°.

L. BOUVEAULT.

Produits d'oxydation de l'acide camphorique ; H. BALBIANO (*suite*) (*Rendiconti dei Lincei*), t. 4, p. 260, 1897; 4.4.97). L'acide $C^8H^{12}O^3$ donne, avec la p.-bromophénylhydrazine, la combinaison $C^{14}H^{17}Az^2BrO^4$ et se transforme sous l'action de l'alcool + Na en



Cette dernière subst. crist. dans l'éther acétique en prismes F. 189-190°, qui constituent un acide monobasique. L'auteur déduit de la formule I du produit de départ les formules II et III comme pouvant représenter le nouvel acide monobasique :



G. F. JAUBERT.

Dérivés de l'acide camphorique ; F. S. KIPPING et W. J. POPE (*Chem. Soc.*, t. 71 et 72 ; p. 962-988 ; 1.8.97). — Préparation, description, comparaison d'un grand nombre de dérivés actifs et inactifs de l'acide camphorique.

LE CHATELIER.

Apiine et apigénine ; Arthur George PERKIN (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 805 ; 7.97). — L'auteur a étudié l'apigénine, matière colorante jaune produite dans l'hydrolyse de l'apiine, glucoside retiré du persil. Il a préparé les dérivés suivants qui lui ont permis de confirmer la formule $C^{15}H^{10}O^3$:

Dihromoapigénine $C^{15}H^8O^3Br^2$. — Crist. jaunes f. > 290°.

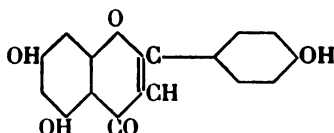
Dis-azobenzèneapigénine $C^{15}H^8O^3(C^6H^5Az^2)^2$, f. 290-292°. — Il a obtenu la *tribenzoylapigénine* $C^{15}H^7O^3(C^7H^5O)^3$, f. 210-212° ; ce comp. montre la présence de 3.OH dans l'apigénine. Par l'action ménagée des sol. alcalines, l'apigénine donne de la phloroglucine et de la paraoxyacétophénone ; les alcalis en fusion fournissent, d'autre part, de la phloroglucine, de l'acide protocatéchique et de l'ac. paraoxybenzoïque. Bien que renfermant 3OH, l'apigénine ne fournit qu'un dérivé diméthylé $C^{15}H^8O^3(OCH^3)^2$ f. 171-172°. Mais celui-ci donne un dérivé acétylé



f. 195-196°, sol. dans l'acétone. La diméthylapigénine, traitée par la potasse alc., donne un sel jaune que l'eau déc. en régénérant la diméthylapigénine; l'auteur en conclut qu'il y a dans l'apigénine un OH voisin d'un groupe CO et qui n'est pas susceptible d'être méthylé.

La *diéthylapigénine* $C_{15}H_{16}O^2(OC^2H^5)^2$ crist. en aig. jaunes f. 161-162°; son *dér. acétylé* f. à 181-182°.

L'auteur conclut des faits exposés que l'apigénine est très probablement une oxychrysine, la chrysine étant une matière jaune retirée des bourgeons de peuplier, et lui attribue la constitution :

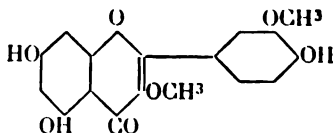


A. VALEUR.

La rhamnazine; Arthur G. PERKIN et H. W. MARTIN (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 818; 7.97). — Les auteurs ont étudié la rhamnazine, dont le glucoside existe à côté de ceux de la quercétine et de la rhamnétine dans les fruits de diverses espèces de rhamnus. La rhamnazine est sol. dans le toluène bouillant; c'est l'éther diméthylique de la quercétine; elle donne un dérivé triacétylé et tri-benzoylé, mais ne fournit qu'un composé diméthylé, f. 156-157°, identique à la quercétine tétraméthylée. Celle-ci peut être acétylée. Il est ainsi démontré qu'il y a dans la rhamnazine un OH au voisinage du carbonyle.

Traitée par les alcalis en fusion, la rhamnazine fournit de la phloroglucine et de l'acide protocatéchique; par la potasse alcoolique, elle donne de l'acide vanillique.

Les auteurs proposent comme la plus probable la formule suivante, d'après laquelle la rhamnazine serait un éther monométhylique de la rhamnétine :



A. VALEUR.

Sur la salicine et ses dérivés; E. SCHMIDT (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 536). — L'auteur expose les résultats de recherches faites dans son laboratoire par MM. Visser et van Waveren. Les monochloro- et bromosalicine sont obtenues par les méthodes Pina et Schmidt, la monoiodosalicine n'a pu être obtenue par Visser en

faisant agir l'iode en présence de HgO , IO^3H , I^{h} , KOH ou AzH^3 , le chlorure d'iode au contraire permet de la prépar. facil. Ces dérivés halogénés forment des aig. blanches renfermant $2\text{H}^2\text{O}$, Fe^2Cl^6 ne les colore pas. $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{ClO}^7$, f. 154° ; $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{BrO}^7$, 170° ; $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{IO}^7$, 192° . L'anhydride acétique donne 4 subst. acétyl. pour chaque moléc. L'émulsine les dédouble en glucose et saligénine monohalogénée. Le Cl et le Br agissant direct. sur la saligénine fournissent les phénols trichloré et tribromé, l'I donne le dérivé diiodé $\text{C}^6\text{H}^{12}(\text{OH})(\text{CH}^2\text{OH})$. Les salicines halogénées sont oxydées par le mélange bichrom. et SO^4H^2 en aldéhydes et acides salicyliques correspondants. P. F. pour les aldéhydes 99° , 104° et 102° ; pour les acides 167° , 164° , 196° . Les aldéhydes halogénées sont transformées en oximes, puis en nitriles et finalement amenées à l'état d'acide; on obtient un meilleur rendement que par oxyd. directe. La for. de ces deriv. est: $(\text{X}=\text{Cl}.\text{Br}.\text{I})\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^2\text{OH})_4(\text{OC}^6\text{H}^{11}\text{O}^5)_3(\text{X})_5$.

Les rendements sont mauvais dans les opér. précéd. M. Van Waveren a cherché à obtenir les mêmes dérivés halogénés de l'aldéhyde et de l'acide salicylique en transformant les salicines substituées en hélicines correspondantes par traitement avec AzO^3H ; mais il se produit des réact. second. qui diminuent la val. du procédé.

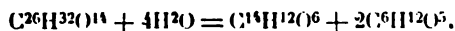
C. MATIGNON.

Produits de substitutions halogénés de la salicine et leurs dérivés; H. L. VISSER (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 544). — Détails expérimentaux des recherches précédentes.

Etude des feuilles de Jaborandi; H. GEIGER (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 508). — Etude anatomique comparative des différents jaborandis: *pilocarpus pinnatifolius* Lemaire, *jaborandi* Holmes, *trachylophus* Holmes, *microphyllus* Stapf et *spicatus* St-Hil.

C. MATIGNON.

Sur les constituants de la racine de Baptisia tinctoria; K. GORTER (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 301). — La mode d'extraction de la baptisine, de la baptitoxine et de la baptine, cette dernière encore inconnue, est exposé en détail. L'auteur entreprend d'abord l'étude approfondie de la baptisine et de ses dérivés, propriétés physiques, réactions colorées, poids molec. $\text{C}^{26}\text{H}^{32}(\text{O})^{14}.\text{9H}^2\text{O}.\text{S}(\text{O}^4\text{H}^2)$ étendu la décompose en baptigénine $\text{C}^{14}\text{H}^{12}.\text{O}^6$ et rhamnose



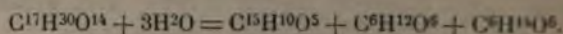
L'anhydride acétique et l'acide benzoïque indiquent la présence

de 3OH dans la mol. de baptigénine $\text{C}^{14}\text{H}^9\text{O}^3(\text{OH})^3$. Les mêmes réactions ne donnent aucun résultat avec le glucoside. La méthode de Zeisel n'indique pas l'existence du groupe OCH^3 dans la baptigénine, qui se transforme d'autre part en acide styphnique par AzO^3H fumant tandis que KOH fondante fournit de la pyrocatéchine, de la résorcine, HCO^2H , des traces de gaiacol et d'autres produits non définis. Le permanganate de K. donne du pipéronal et d'autres subst. non identifiées. Une lessive de NaOH donne un nouveau corps, la baptigénétine $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^4$, à odeur aromatique qui fixe 2 restes acétyles et semble avoir la formule $[\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^2]^2$. La baptisine est sans action physiologique.

Le mém. se termine par l'étude des principaux sels de la baptitoxine ou cytisine $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{Az}^2\text{O}$, nitrate, chlorhydrate, chloraurate.

G. MATIGNON.

Sur la pseudobaptisine; K. GORTER (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 494). — L'auteur a reconnu qu'une baptisine vendue par Mercé n'était pas identique à la baptisine du trav. précédent; sa form. est $\text{C}^{27}\text{H}^{30}\text{O}^{14}$. Elle se décompose par SO^4H^2 étendu en pseudobaptigénine, glucose et rhamnose



La soude aqueuse fournit de l'acide formique et la baptigénétine obtenue déjà avec la baptigénine; la pseudobaptigénine ne donne qu'un dérivé monoacétylé dans les condit. où la baptigénine fournit un dérivé triacétylé.

G. MATIGNON.

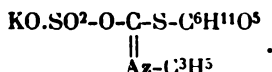
Sur la sinigrine; J. GADAMER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2322; 25.10.97). — La sinigrine séchée à 100° répond à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{AzS}^2\text{KO}^{10}$; mais elle renferme encore une mol. H^2O de crist. qu'elle ne perd que dans le vide à $98^\circ 5$. Sa formule doit donc s'écrire $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{AzS}^2\text{O}^9 + \text{H}^2\text{O}$. Aig. F. $126-127^\circ$; anhydre, t. 132 . Sol. dans H^2O , peu sol. dans l'alco. $\alpha_p = -15^\circ, 13'$.

Dans l'hydrolyse de la sinigrine par la myrosine se forment, outre les produits connus antérieurement, du cyanure d'allyle, du S et du CS^2 résultant de l'hydrolyse de l'allylsulfocarbamide $2\text{C}^3\text{H}^5\text{AzCS} + 2\text{H}^2\text{O} = 2\text{C}^3\text{H}^5\text{AzH}^2 + \text{CO}^2 + \text{CS}^2$. L'action de la myrosine est limitée par la formation de SO^4KH et on peut la prolonger en neutralisant ce dernier.

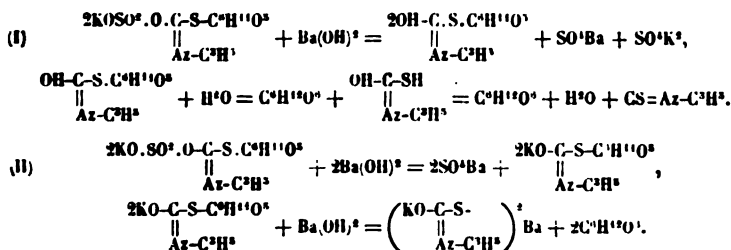
La sinigrine fournit avec AzO^3Ag le composé $\text{C}^4\text{H}^5\text{AzAg}^2\text{S}^2\text{O}^4$, soluble dans AzH^3 avec form. du corps $\text{C}^4\text{H}^5\text{AzAg}^2\text{S}^2\text{O}^4 \cdot 2\text{AzH}^3$, crist. en prismes hexagonaux. L'acide correspondant au sel

$C^4H^5AzAg^2S^2O^4$ n'est pas stable à l'état de liberté et se décompose en cyanure d'allyle, S et SO^4H^2 .

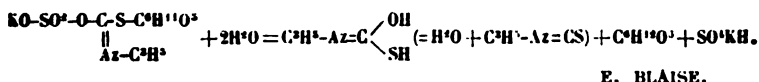
La constitution de la sinigrine est déduite par l'auteur des faits suivants : 1° l'azotate d'argent doit réagir sur le groupe SH et comme, dans la réaction, il y a élimination de dextrose, la molécule glucosique devait être fixée sur l'atome de soufre ; 2° le second atome de soufre fait partie d'une fonction éther sulfurique, car il n'y a pas précipitation par $BaCl^2$; la précipitation s'effectue au contraire en présence de $Ba(OH)^2$; 3° la production d'allylsulfocarbimide affirme la présence du groupement $C^3H^5.Az = C =$. La constitution de la sinigrine peut donc être exprimée par la formule



Si l'on fait réagir l'eau de baryte sur un excès de sinigrine, il se forme de l'allylsulfocarbimide ; on n'en obtient pas dans le cas contraire ; les équations suivantes rendent compte de ce fait :

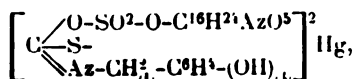


Enfin, l'hydrolyte de la sinigrine par l'eau de baryte est exprimée par l'équation :



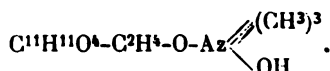
E. BLAISE.

Sur la sinalbine ; J. GADAMER (*D. ch. G.*, t. 30, p. 2327 ; 25.10.97). — Le glucosidé, séché à l'air, possède la formule $C^{30}H^{42}Az^2S^2O^{13} + 5H^2O$. Des 5 mol. H^2O , 4 sont éliminées facilement. Aig. f. 83-84°. Anhydre, f. 138,5-140°. $\alpha_D = -8^{\circ}, 23'$. — La sinalbine se dédouble par action de la myrosine en dextrose, p.-oxybenzylsulfocarbimide et bisulfate de sinapine. Elle donne avec le sulfate de mercure une combinaison crist. qui répondrait à la constitution



en choline et ac. sinapique. Son sulfo-cyanate cr H²O en aig. f. 178°. Anhydre, f. 179°. L'auteur a p fate, le sulfate neutre, le bromure, l'iodure et chlorure ne crist. pas et les sels d'Au et Pt sont trè

La constitution de la sinapine serait la suivante :

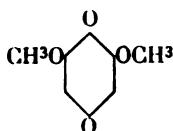


L'eau de baryte la dédouble en effet avec produc et de sinapate basique de sinapine qui constitue citron.

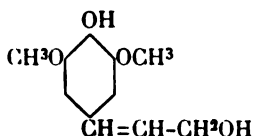
Sur l'acide sinapique; J. GADAMER (*D. ch. G.*, 25.10.97). — Il répond à la formule C¹¹H¹²O⁵, f. 19 colore en rouge. Cet acide est monobasique; son crist. en aig. f. 80-81° et renfermant un mol. H²O. l part un dérivé monoacétylé, f. 181-187°. Traité p. 2 mol. CH³I. Chauffé avec 2 mol. de C²H⁵ONa et fournit le méthylsinapate de méthyle, crist. en feuil d'où dérive l'acide méthylsinapique, crist. en aig. f.

Oxydé par MnO⁴K en liqueur alcaline, l'acide n fournit l'acide triméthylgallique. L'acide acétylsinap même, donne l'acide acétylsyringique et, par sapon

A l'appui de cette constitution vient encore la transformation de l'acide sinapique (par oxydation chromique) en diméthoxyquinone



Ce travail montre donc que l'acide sinapique est l'acide correspondant à la syringinine



Syringinine.

E. BLAISE.

Sur l'huile essentielle des feuilles de bucco; J. KONDAKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 28, p. 872; 1896, fasc. 9). — La partie solide (stéaroptène) de l'huile essentielle des feuilles de bucco paraît être, d'après les travaux de Spica, Flückiger et Shimoyama, un aldéhydophénol. Ce corps, appelé *diosphénol*, a la composition $C^{10}H^{16}O^2$; mais l'existence de la fonction aldéhyde n'a pas jusqu'ici été suffisamment démontrée. Pour combler cette lacune, l'auteur a préparé l'hydrazone et l'oxime du diosphénol.

L'huile employée a été en partie fournie par Schimmel et en partie extraite, dans le laboratoire même, des feuilles de *Barosma* et de *B. serratifolia*. Le diosphénol était préparé parfaitement pur par un procédé spécial fondé sur la crist. par refroidissement de l'huile, ce qui évitait l'emploi des alcalis caustiques. A l'état de pureté, f. 82°; éb. 232° sous 755 mm. en se décomposant en partie; il distille sans altération à 112° sous 14 mm.

L'hydrazone s'obtient en chauffant au B.-M. le diosphénol avec l'acétate de phénylhydrazine; la matière huileuse formée, est dissoute dans l'éther de pétrole; par évaporation du dissolvant, l'hydrazone crist. en aiguilles jaunâtres, très fusibles. On n'a pas pu l'obtenir assez pure pour l'analyse; cependant, ce qui prouve que ce corps est l'hydrazone, c'est que l'acide chlorhydrique faible le décompose en formant du chlorhydrate de phénylhydrazine et du diosphénol.

Pour préparer l'oxime que Shimoyama n'a pas réussi à obtenir, on prend une solution de 10 grammes de diosphénol dans 100 gram-

mes d'alcool et on y ajoute par petites portions, 20 grammes d'une solution aqueuse saturée de chlorhydrate d'hydroxylamine et 16 grammes d'une solution concentrée de carbonate de sodium; on abandonne pendant 24 heures et on chauffe au B.-M. pendant 10 heures. Il se forme une couche huileuse qu'on épuise à l'éther; l'évaporation de ce dernier laisse une huile épaisse, qu'il suffit de verser dans le cristalliseur pour la transformer presque totalement en bouillie crist. Les crist. forment des tablettes hexagonales, sol. dans l'alc. et l'éther; f. 156° en donnant un liquide jaunâtre; l'analyse concorde avec la formule $C^9H^{14} \begin{smallmatrix} < CHAzOH \\ OH \end{smallmatrix}$.

Comme aldéhyde, le diosphénol est transformé en acide par l'oxyde d'argent humide; mais l'acide obtenu est nettement distinct de l'acide *diolique* de Shimoyama; il ne crist. pas et la plupart de ses sels sont également amorphes.

La partie liquide (éléoptène) de l'huile de bucco, qui reste après la séparation du diosphénol, distillée sous 757 mm., se divise en deux portions principales, passant de 174 à 180° et de 207 à 209° , plus une petite quantité passant entre 180 et 207° . Comme ce liquide ne réagit pas à la température ordinaire sur le sodium métallique ni sur le perchlorure de phosphore, qu'il ne réagit pas non plus sur l'anhydride acétique, le chlorure d'acétyle, ni le chlorure de benzoyle, on ne peut admettre l'opinion de Spica et de Flückiger, qui le considèrent comme un alcool isomère du bornéol; ce n'est pas non plus un aldéhyde, car il n'a pas d'action sur la fuchsine sulfureuse, ni sur l'oxyde d'argent humide.

La portion bouillant à $207-209^{\circ}$ (à $97-99^{\circ}$ sous 20 mm.), est un liquide mobile, plus léger que l'eau, d'une odeur agréable de menthe, d'un goût frais et un peu amer, il ne s'altère pas à l'air, il est sol. dans les dissolvants organiques; à chaud, il réagit sur le sodium en dégageant une odeur de menthol; chauffé avec PCP, il donne un produit chloré bouillant vers 212° . Il décolore le permanganate et agit sur le brome. Sa densité est $d_4^{20} = 0,9145$; la densité de vapeur et l'analyse concordent avec la formule $C^{10}H^{16}O$. Le pouvoir rotatoire à $18^{\circ},5$ est $\alpha_D = -6^{\circ},12$.

L'oxime fournie par ce corps est un liquide incolore, épais, ne se solidifiant pas par refroidissement; il est soluble dans l'alc., l'éther, les alcalis, les acides, insoluble dans l'eau; il distille à $140-145^{\circ}$ sous 20 mm.; $d_4^{20} = 0,9763$; son pouvoir rotatoire déterminé à 24° avec une sol. alc. au $1/10^e$ est $\alpha_D = 12^{\circ},7$. L'analyse correspond à la formule $C^{10}H^{18}AzOH$.

Le produit bromé s'obtient en ajoutant du brome jusqu'à ce que

la couleur ne disparaisse plus) à une solution du corps dans l'éther de pétrole; c'est un liquide huileux, d'odeur suffocante, de composition $C^{10}H^{17}BrOBr^2$; il se décompose à l'air en dégageant de l'acide bromhydrique; en un mot, il possède les propriétés des combinaisons bromées de certains cétones hydroaromatiques, tels que la menthone gauche.

L'autre portion liquide débarrassée (par traitement au chlorhydrate d'hydroxylamine et à la soude) de la cétone précédente, bout à 174-176° sous 762 mm., et à 65-67° sous 14 mm.; le même produit se retire de la portion bouillant entre 180 et 287°. C'est un liquide très mobile, à odeur de pinène, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène, l'éther de pétrole; il réagit sur le brome, décolore la solution de permanganate à 1 0/0; $d_4^{20} = 0,8802$; la densité de vapeur et l'analyse donnent la formule $C^{10}H^{18}$; le pouvoir rotatoire à 18° est $\alpha_D = +60,20$.

En résumé, l'huile de bucco est formée d'un stéaroptène, qui est un phénol aldéhyde, et d'un éléoptène, composé lui-même de deux substances : un cétone ressemblant beaucoup à l'une des menthones et un carbure hydroaromatique.

A. CORVISY.

Sur l'huile éthérée de l'écorce d'Angustura; H. BECKURTS et J. TROEGER (*Arch. d. Pharm.*, t. 235, p. 518). — Cette essence contient un alcool $C^{15}H^{26}O$ et un sesquiterpène le galipène $C^{15}H^{24}$. L'alcool a comme poids spécifique $D = 0,9270$, pouv. rot. nul, $n_D = 1,50624$. Le galipène bout à 256-260°, $D = 0,941$ à 20°; $[\alpha]_D = +18^\circ$, $n = 1,50374$; son chlorhydrate $C^{15}H^{24} \cdot 2HCl$ f. à 114-115°, le bromhydrate à 123°. L'huile brute tourne fortement à gauche, il semble en résulter une inversion dans la préparation du galipène.

C. MATIGNON.

Recherches sur les parties constituantes de l'essence de roses et des essences analogues; H. ERDMANN et E. ERDMANN (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 4-6; 11.8.97). — Ce travail serait incompréhensible si le lecteur n'était prévenu que MM. Erdmann appellent rhodinol, le géraniol ou lémonol $C^{10}H^{18}O$. Cet alcool, qui se rencontre en effet dans l'essence de roses, se rencontre plus pur dans une foule d'autres essences et est loin d'en être la partie caractéristique; il n'y avait donc aucune raison de lui donner ce nom de rhodinol qui a, de plus, l'inconvénient de créer une confusion avec le rhodinol $C^{10}H^{20}O$, trouvé par MM. Barbier et Bouveault dans les essences de pélargonium et de roses.

Les auteurs ont essayé de préparer du géraniol pur en le régénérant de la *géranyldiphényluréthane*, corps crist. ; f. 82°, obtenu dans l'action du composé $\text{Az}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{COCl}$ sur le rhodinol ; mais le rhodinol ainsi obtenu n'a pu être débarrassé du diphénylamine. Ils pensent avoir été plus heureux en combinant l'alcool avec l'anhydride phtalique et faisant crist. le sel d'argent de l'éther acide ainsi obtenu. La décomposition de ce sel d'argent par la potasse leur a fourni un alcool bouillant à 110°,5-111° sous 16^{mm} (corr.) point d'ébullition de 10° plus bas que ceux observés par tous les savants qui ont eu le géraniol entre les mains. $\frac{D_{16}}{D_4} = 0,8812$.

L. BOUVEAULT.

Sur quelques dérivés caractéristiques du rhodinol (géraniol) $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$; H. ERDMANN et P. HUTH (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 56, p. 6-27 ; 11.8.97). — Pour obtenir la diphényluréthane caractéristique du géraniol, il faut partir du chlorure de diphénylcarbamyle. On obtient ce dernier en faisant réagir l'oxychlorure de carbone sur la diphénylamine en solution chloroformique, avec ou sans pyridine, qui permet d'utiliser toute la diphénylamine. Le chlorure de diphénylcarbamyle fond à 84°. On obtient la diphényluréthane en chauffant au B.-M. l'alcool mélangé de la quantité correspondante de chlorure en présence de pyridine, elle forme de beaux cristaux. La présence d'impuretés et surtout de citronnellol (rhodinol) diminue le rendement dans de fortes proportions.

Le chlorure de di-p.-crésylcarbamyle ne fournit pas la réaction correspondante. Le chlorure de di- β -naphthylcarbamyle, f. 151°, donne au contraire une uréthane, f. 105-107°. Le chlorure de phénylbenzylcarbamyle, obtenu par la benzylaniline et le chlorure de carbonyle se fait mal et fournit une uréthane liquide. Le chlorure de diphénylcarbamyle n'a pas formé de dérivés cristallisés avec d'autres alcools. Le chlorure de benzoyle, réagissant dans la glace sur le géraniol en présence de pyridine, fournit le benzoate de géranyle bouillant à 194-195° sous 16^{mm}.

L'anhydride phtalique réagit sur le géraniol à la température de B.-M., il se fait un éther acide que l'on a purifié par dissolution dans l'ammoniaque étendue. Le savon ammoniacal ainsi obtenu, précipité par le nitrate d'argent en sol. alc., donne un abondant ppté d'aiguilles blanches d'un sel d'argent, que l'on purifie par dissolution dans le benzène exempt de thiophène et précipitation par l'alcool méthylique. Le *géranylphtalate d'argent* fond à 132°.

Il peut servir à préparer les éthers mixtes de *méthyle* et d'*éthyle* qui ne sont pas distillables.

L. BOUVEAULT.

Détermination de la présence du rhodinol (géraniol) $C^{10}H^{18}O$ dans les essences ; H. ERDMANN et P. HUTH (Journ. f. prakt. Ch., t. 56, p. 27-43 ; 11.8.97). — L'auteur a recherché et trouvé le géraniol dans toutes les essences où on l'avait déjà découvert, en se servant de sa combinaison crist. avec le chlorure de diphénylcarbamyle. La réaction se fait bien en présence du linalol (licaréol), mais en présence du citronnellol, il se fait une uréthane liquide qui semble se combiner avec la combinaison crist. fournie par le géraniol pour donner des produits solides dont le point de fusion est fortement abaissé.

Le citronellylphthalate d'argent fond à 124° . L. BOUVEAULT.

Préparation du carbonate de menthol ; H. ERDMANN (Journ. f. prakt. Ch., t. 56, p. 43-44 ; 11.8.97). — L'auteur prépare du carbonate de menthol en faisant réagir le menthol sur le chlorure de carbonyle en présence de pyridine ; il fond à 105° .

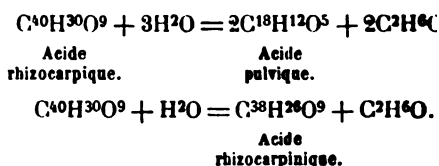
L. BOUVEAULT.

Remarque sur les mémoires précédents ; H. ERDMANN (Journ. f. prakt. Ch., t. 56, p. 44-47 ; 11.8.97). — L'auteur fait le procès des dénominations géraniol et lémonol, il explique pourquoi il emploie le nom de rhodinol. Il semble évident qu'au lieu d'aller chercher pour l'alcool $C^{10}H^{18}O$ un nom déjà donné à l'alcool $C^{10}H^{20}O$, il eut mieux fallu lui donner celui qui dérive de sa constitution, qui ne fait de doute pour personne, et le nommer *diméthyl-2.6-octadiène-2.6-ol-8* (*diméthyl-octadiénol*). L. BOUVEAULT.

Sur les principes contenus dans les lichens ; O. HESSE (D. ch. G., t. 30, p. 357 ; 8.3.97). — L'*ac. usnique* se retire de l'*usnea barbata*, l'*usnea longissima*, le *parmelia caperata*, le *cladonia rangiferina*, etc. Il répond à la form. $C^{18}H^{16}O^7$. Le *cladonia rangiferina* contient encore de l'atranorine. Cette substance est l'éther méthyl. d'un ac. pour lequel l'auteur propose le nom d'atranorique. L'atranorine f. à $187-188^{\circ}$. Sa form. est $C^{17}H^{15}O^6.C^2O^2CH^3$. Chauffée avec $C^2H^4O^3$ étendu, elle donne l'ac. atranorinique découvert dans le *cladonia rangiformis* $C^{19}H^{18}O^8 + 2H^2O = C^{18}H^{16}O^9 + CH^4O$. L'ac. atranorinique f. à 157° et donne par distillat. de la ξ -orcine,

acétyl. f. à 155°.

Le *rhizocarpon geographicum* var. *lecanorinum* est rhizocarpique et l'ac. psoromique ; le premier f. à 177°. transf. à froid en ac. rhizocarpinique. L'ac. rhizocarpinique est l'ac. éthyldipulvinique $C^{40}H^{30}O^9$, l'ac. rhizocarpinique formé par saponif. part. de cet ac. :



L'auteur signale encore quelques autres principes des lichens.

Sur la matière colorante de la cochenille (II) **MANN** et **H. VOSWINKEL** [*D. ch. G.*, t. 30, p. 4 voir *Bull.*, t. 18, p. 934]. — Les auteurs ont obtenu comme dérivés de la matière colorante de la cochenille, les acides cochenillique $C^{10}H^8O^7$ et coccinillique $C^9H^8O^5$. Les recherches faites sur ce sujet et dont on trouvera le détail dans l'original ont non seulement confirmé cette formule

c'est le carboxyle placé en position 5 qui est éliminé. Quant à la constitution de la matière colorante elle-même de la cochenille, les auteurs, sans être arrivés encore à la fixer d'une manière certaine, montrent que, d'après les nouvelles recherches, la supposition de Miller et Rohde, qu'elle correspondrait à un dérivé de la naphthoquinone, doit être rejetée; ils seraient tentés pour le moment de supposer que le rouge carmin est un dérivé hydrindénique ou bishydrindénique. Les considérations théoriques que développent les auteurs à l'appui de cette manière de voir sont suivies de la partie expérimentale où l'on trouve l'étude difficile des sels de l'acide cochenillique, de quelques-uns de ses dérivés et de ceux des acides cocciniques.

F. REVERDIN.

Sur l'acide carminique (II); W. de MILLER et ROHDE [*D. ch. G.*, t. 30, p. 1759 (26.7.97); voir *Bull.*, t. 12, p. 455]. — En prenant comme point de départ la constitution du β -bromocarmin, les auteurs avaient attribué à l'acide carminique une formule $C^{11}H^{12}O^6$ qui, d'après leurs nouvelles recherches, ne doit pas être exacte. L'analyse d'un acide carminique encore plus pur que celui qu'ils avaient eu autrefois entre les mains, l'étude de ses dérivés acétylés, de ses sels d'aniline et de quinoléine, la détermination du poids moléculaire de l'acide et de son dérivé le plus acétylé leur ont montré que l'acide carminique renferme un groupe carboxyle et que la formule donnée autrefois doit être modifiée et doublée; ils considèrent toujours l'acide en question comme un dérivé d'une hydroxynaphthoquinone correspondant à la formule empirique $C^{24}O^{14}H^{32}$ ou peut-être à $C^{22}O^{12}H^{30}$ et se proposent de continuer leurs recherches sur la matière colorante de la cochenille en tenant compte de ces nouveaux faits.

F. REVERDIN.

Composition du poisson cuit; Miss K. WILLIAMS (*Chem. Soc.*, t. 71, p. 619; 6.97). — La plupart des analyses d'aliments publiées jusqu'ici portent sur des matières crues. Ce mémoire détermine la composition des poissons cuits, tels qu'on les sert à table.

Les déchets séparés et pesés, on dose sur la chair, l'humidité, puis, après dessiccation, le carbone, l'hydrogène, Az, S, Ph. On détermine également les proportions de graisse, de matières réductrices et protéiques, enfin les chaleurs de combustion.

Un tableau condense les chiffres ainsi obtenus sur une trentaine de variétés de poissons.

H. COPAUX.

bien connus de O'Sullivan et de Brown, nous ont montré qu'il y a, entre les pouvoirs rotatoire et réducteurs obtenus une « relation définie » telle que correspondent à des mélanges de maltose et de réductrice. Les auteurs confirment cette affirmation une erreur des tables de Wein, dont l'usage est répandu, les résultats contradictoires auxquels nous sommes arrivés.

Les saccharifications ont été opérées de telle sorte que le produit final eût un pouvoir rotatoire $[\alpha]_{D, 3,86} = 170^\circ$ environ et une coloration rouge avec l'iode.

Par précipitation fractionnée au moyen de l'alcool, nous avons obtenu deux corps dont les propriétés se rapprochent de la maltodextrine de Brown et Morris et de l'achroose de Prior (*Bayer. Brauer journal*, 1896, p. 157). A ces auteurs appellent respectivement *maltodextrine- α* et *maltodextrine- β* , conviennent les formules $C^{36}H^{62}O^{31}$ et $C^{24}H^{44}O^{38}$. Dans le mémoire original les constantes physiques de ces deux substances. Quant à l'isomaltose, Dull ont décrit comme produit de saccharification de l'isomaltose, les auteurs le considèrent, ainsi que l'ont affirmé Bräuer et Dull, comme un mélange de maltose et de dextrine stable, $C^{12}H^{20}O^{10} + H^2O$. C'est cette même dextrine qui forme la partie non fermentescible du soi-disant isomaltose.

Action du sérum d'anguille et des extraits d'o

▲ *Gazz.*
 1. sert de
rix Atri-
 cette falsiti-

recherches de Pahl qui a récemment démontré que l'ac. oxalique introduit dans l'organisme d'un chien, est éliminé presque entièrement par les reins.

G. F. JAUBERT.

Action du sélénium sur l'organisme; Orazia MODICA (*Ann. chim. Farm.*, t. 25, p. 145; avril 1897). — L'auteur a trouvé, l'encontre de Japha, que Se n'a pas d'action sur l'organisme. — Les sels de l'ac. sélénieux sont par contre très actifs. — L'auteur employé pour ses recherches le sélénite de soude. G. F. JAUBERT.

Action de l'excitation sur la formation des corpuscules rouges du sang; KRONECKER et MARTI (*Rendiconti dei Lincei* 1897, t. 4, p. 315; 2.5.97). — Les expériences ont été faites sur des souris blanches. Une légère excitation de la peau favorise la formation des corpuscules rouges, tandis qu'une forte excitation diminue. — L'obscurité empêche la formation des globules rouges (le minimum est atteint au bout de 15 jours), tandis qu'un éclairage intense (lumière du soleil pendant le jour et lumière électrique pendant la nuit) active énergiquement la formation des corpuscules rouges.

G. F. JAUBERT.

Présence du chlore à l'état de combinaison organique dans l'urine; Dioscoride VITALI (*Boll. chim. Farm.*, t. 36, p. 289, et t. 36, p. 321; 1.6.97). — L'auteur a recherché si l'urine contient du Cl à l'état organique, c.-à-d. Cl qui ne précipite par AgAzO_3 et sol. nitrique qu'après évaporation de l'urine et calcination du résidu.

Dans ce but l'auteur traite l'urine par Ba(OH)_2 jusqu'à réaction faiblement alcaline, il précipite ainsi les phosphates et les urates filtre et élimine l'excès de Ba(OH)_2 par un courant de CO_2 , filtre de nouveau et concentre. — La solution est traitée par AgAzO_3 de façon à éliminer ces chlorures et ensuite par H_2S pour éliminer l'excès de AgAzO_3 . — La solution filtrée est additionnée de CO_2Na et de AzO_3Na , puis évaporée à sec et le résidu calciné.

Le résidu de la calcination repris par H_2O , donne, avec AgAzO_3 un fort précipité insoluble dans AzO_3H et ne dégageant pas CaH_2 en présence de $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$; c'est donc AgCl et non pas un cyanure ou un cyanate.

Petit et Terral ayant trouvé des résultats différents, l'auteur estime que ce fait provient de ce que ces derniers ont éliminé l'excès d' AgAzO_3 , non pas par H_2S , mais par KOH .

G. F. JAUBERT.

Recherche du brome organique dans l'urine; Dioscoride VITALI (*Boll. Chim. Farm.*, t. 36, p. 385; 1.7.97). — L'auteur a

fait des recherches dans le but de savoir si l'urine des personnes soumises à une médication à base de bromure de potassium contient du Br sous forme de comb. organique. — L'auteur conclut par la négative et montre en même temps que la recherche du brome est rendue difficile dans les cas suivants :

1° Recherche de Br au moyen de $\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{CuSO}^4$ (Vitali) en présence de nitrates et nitrites ;

2° Recherche de Br au moyen de CS^2 en présence de nitrites (mais pas de nitrates) ;

3° Recherche de Br au moyen de l'empois d'amidon en présence de nitrites (mais pas de nitrates).

G. F. JAUBERT.

Sur l'urine normale ; Charles PLATT (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 382 ; 18.3.97). — D'après l'auteur, l'urine normale doit présenter les caractères suivants : teinte jaune paille ; limpidité parfaite ; odeur aromatique ; réaction acide ; $d_{15} = 1,015 - 1,025$; volume excrété 1100-1600 cc. par 24 h. La composition moyenne est donnée d'une façon détaillée dans un tableau qu'on trouvera dans le mémoire original.

P. FREUNDLER.

Sur un perfectionnement apporté à la méthode de M. Squibb pour le dosage de l'acétone ; Lyman F. KEBLER (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 1077 ; 12.2.97). — L'auteur donne à la méthode de Squibb la formule suivante : 20 cc. d'une sol. alcaline de KI (250 gr. NaOH, 250 gr. KI et 1800 gr. H^2O) sont mélangés avec 10 cc. d'une sol. d'acétone (1-2° 0/0) et titrés par l'hypochlorite (1/5 normal). On laisse alors reposer, on ajoute un excès de $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3$ (décinormal), puis de l'empois d'amidon additionné de NaHCO^3 et on titre l'excès d'hyposulfite par l'hypochlorite. Les résultats sont satisfaisants.

P. FREUNDLER.

Sur le dosage des hydrates de carbone dans les aliments ; W. E. STONE (*Journ. of Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 1077 ; 24.3.97). — L'auteur transforme l'amidon en amidon soluble au moyen d'extrait de malt, puis il hydrolyse cet amidon soluble avec HCl à 1/10°.

P. FREUNDLER.

Falsification du sumac et son analyse ; M. SPICA (*Gazz. chim. ital.*, t. 27, 1, p. 349 ; 31.4.97). — Le sumac qui sert de mordant en teinture est falsifié avec les feuilles du *Tamarix Africana* et du *Pistacia Lentiscus* (lentisque). On décele cette falsifi-

cation en faisant une détermination d'un
résultats de l'auteur :

Sumac.....
Tamarix africana.....
Pistacia Lentiscus.....

On peut en outre faire l'analyse des
pour 100 part. de feuilles sèches réduites

	SUMAC.
Cendres	6.60
Silice et partie insoluble	24.03
CaO	29.93
SO ³	4.67
MgO	6.25
Al ² O ³ + Fe ² O ³	7.15
CO ²	12.60
Ph ² O ⁵	3.344
Cl	3.101
K ² O	6.303
Na ² O	2.001
Pertes	0.576
Totaux.....	100.000

L'auteur indique encore une méthode
très simple et très pratique (voir le m

Sur les couleurs d'aniline ser
C. RAIMONDI (*l'Orosi*, t. 20, p. 1 ; 18
l'on a défendu, avec raison ancienne
rouges dans le vin, c'est que, comme
de l'As. Il estime que, actuellement
assez purs pour permettre l'emploi d
noms de *Bordeaux B.* *Bordeaux R.*, *B*
late de Bieherich, *Vinoline α* et *Vinc*
le colorant connu en Italie sous le non
est fabriqué au moyen de résidus de l

Recherche de la saccharine da
(*Giorn. di Farm.*, 1897, t. 1, p. 357)
étant différente (plus pure) de celle

montre plus de réaction colorée. — Le seul moyen de la déceler est le suivant : 400 cc. de vin sont mélangés à du sable et évaporés à sec au B.-M. Le résidu est mélangé à 3 cc. d'acide phosphorique (solution officinale), puis on extrait avec 100 cc. d'un mélange à part. égales d'éther et de ligroïne. — L'extrait éthéré est évaporé et la saccharine pure reste comme résidu.

G. F. JAUBERT.

Sur la fabrication de la dynamite ; G. E. BARTON (*Journ. Am. chem. Soc.*, t. 19, p. 500 ; 22.4.97). — L'auteur décrit avec beaucoup de détails les différentes phases de la fabrication de la dynamite. Il indique également les précautions à prendre dans l'expédition et le transport de cet explosif.

P. FREUNDLER.

Analyse élémentaire des charbons ; F. HABER et S. GRINBERG (*Zeit. anal. Ch.*, t. 36, p. 557-567). — Le procédé de combustion que recommandent les auteurs est le procédé de Kupfer (*Zeit. anal. Ch.*, t. 17, p. 1), qui consiste à faire passer le gaz à travers une toile de cuivre, de l'amiante platiné et du bichromate de plomb. Les auteurs ont légèrement modifié l'appareil, dont ils donnent un dessin détaillé. Les chiffres qu'ils donnent ne paraissent pas démontrer la supériorité de leur procédé, car ils sont tantôt un peu plus forts, tantôt un peu plus faibles que ceux obtenus par la combustion avec CuO.

G. WYROUBOFF.

Les tourmalines de l'île d'Elbe ; G. d'ACHIARDI (*Atti della Soc. tosc. di scienze di Pisa*, 1897, t. 15, p. 1). — Examen minéralogique de divers échantillons de tourmaline.

G. F. JAUBERT.

Sur la chimie de la formation du naphte ; K. V. CHARITCHKOF (*Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 29, p. 151 ; 1897, fasc. 3). — Dans la première partie de son travail, l'auteur cherche à établir une classification des pétroles. A défaut d'une connaissance complète des caractères chimiques, il fonde sa classification sur la richesse des pétroles en paraffine et sur les propriétés des portions qui distillent à une température élevée, de 270 à 310°. — 1^{re} classe : pétroles riches en paraffine ; les fractions 270-310° ont les caractères d'hydrocarbures saturés ; leur densité ne dépasse pas 0,825 ; le résidu a la consistance de la vaseline ; pétroles du bassin aralo-caspien. — 2^e classe : peu de paraffine ; les fractions 270-310° paraissent formées d'hydrocarbures non saturés, D. peut dépasser 0,865 ; le résidu a une consistance huileuse ou gou-

dronneuse ; pétroles du Caucase et de la Crimée. Cette 2^e cl. comprend deux types : 1^o pétroles dont le résidu (au delà de 310°), pauvre en huile de graissage, a une densité supérieure à 0,910 (pétrole de Grosnyi) ; 2^o pétroles dont le résidu, riche en huile de graissage, a une dens. inférieure à 0,910 (pétrole de Bakou). — Dans la 2^e partie de son mémoire, l'auteur fait l'examen critique de diverses hypothèses qu'on a proposées pour expliquer la formation du pétrole ; il montre l'impossibilité de la théorie de la formation aux dépens de matières animales. Il est aussi peu probable que le pétrole résulte de l'action de l'eau sur des carbures très altérables comme le carbure de calcium ; mais l'action de l'eau de mer sur les carbures métalliques peut, à une température peu élevée, fournir des hydrocarbures qui, en se polymérisant, donneront le pétrole. L'auteur a obtenu ces hydrocarbures en traitant au b-m de la limaille de fonte par des sol. de $MgCl^2$ ou de $NaCl$; la présence de CO^2 facilite la réaction. — Les eaux qui accompagnent le pétrole sont le plus souvent très riches en substances minérales, plus riches même que l'eau des mers voisines, ce qui est d'accord avec la théorie de la formation du pétrole par l'action de l'eau de mer sur les carbures métalliques.

A. CORVIST.

Recherches sur le pétrole américain ; Charles F. MABER
et **Arthur S. KITTELBERGER** (*Am. Journ.*, t. 49, p. 374 ; 10.5.97)

— Ces auteurs ont étudié un pétrole d'origine sud-américaine provenant de la Colombie. $D = 0,9480$ à 20° ; l'huile brute renferme 0,66-0,7 0/0 de S et 0,31-0,32 0/0 de Az ; l'équivalent en Br est 12,09 0/0. Résidu à la calcination 0,011 0/0, riche en Fe. Couleur foncée, viscosité moyenne. — Par distillation à la pression normale, on obtient de 260-310° des carbures saturés, et de 310-345° des carbures non saturés. Au-dessus de cette température, la masse charbonne. Par des fractionnements dans le vide et des traitements par SO^4H^2 et AzO^3H , les auteurs ont isolé : 1^o des carbures aromatiques de la série $C^8H^{2*}-6$; 2^o un naphène $C^{14}H^{2*}$ ou $C^{12}H^{2*}$ ($d = 0,8333$, éb. = 190-192°) ; 3^o un naphène de la même série ($d = 0,8484$, éb. = 216°) ; 4^o des carbures saturés $C^8H^{2*}-2$.

P. FREUNDLER.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS⁽¹⁾

XVII ET XVIII, TROISIÈME SÉRIE, ANNÉE 1897, 17 ET 18)

A

- Ch. G.). *Voy.* A. A. NOYES.
(R.). Cryoscopie de précision :
ation aux solutions diluées,
358.
(M.). *Voy.* EM. FISCHER.
DI (G. d'). Les tourmalines de
Elbe, 18, 1359.
(M.). *Voy.* S. W. YOUNG.
(A. d') et WENCESLAUDA SILVA.
a recherche des colorants de la
le dans les vins blancs conte-
du caramel, 17, 443, 629.
(F. B.). Sur les bases du
ron de houille, 18, 594. — Sur
ues synthèses dans la série de
éridine, 18, 720. — Sur la spar-
18, 723.
(F. B.) et G. MEISSNER. Sur
néthylpyrazine, 18, 721.
(A.) et E. DUGAS. Sur la solu-
des liquides, 17, 1003.
ART (J.). Synthèse de la 3-pro-
quinoïléine, 18, 150.
(H.). *Voy.* O. FISCHER.
(P.). *Voy.* G. M. RICHARDSON.
(E. T.). *Voy.* H. B. HILL.
(G. Y.). *Voy.* A. G. PERKIN.
IUL (J.). Diazotation de l'ani-
en prés. de l'acide acétique et
acide chlorhydrique en quantité
fissante, 18, 880. — Transfor-
on de la phénylhydrazine en
benzène par l'acide azoteux,
880.
(U.). Rapport entre les poids
culaire et spécifique des corps
les et liquides, 18, 946. — Sur
-aluminat de triéthylsulfine,
959.
(A. G.). *Voy.* G. ODDO.
(E. PATERNO.
- AMPOLA (G.) et E. CARLINFANTI. Le ni-
trobenzène comme solvant dans les
recherches cryoscopiques, 18, 65.
AMPOLA (G.) et GARINO. Sur le phéno-
mène de la dénitrification, 18, 939.
AMPOLA (G.) et C. RIMATORI. La dimé-
thylaniline en cryoscopie, 18, 66,
945. — L'oxalate de méthyle dans
la cryoscopie, 18, 945. — L'aniline
en cryoscopie, 18, 945. — Cryos-
copie de l'o-nitrophénol, 18, 1212.
ANTHOR (C.) et G. ZINK. Contribution
à la chimie des graisses animales,
18, 944.
ANDRÉ (G.). *Voy.* M. BERTHELOT.
ANDREASCH (R.). Sur les thiohydan-
toïnes, 18, 1138.
ANDREOCCHI (A.). Sur le sulfure d'azote,
18, 527. — Sur un produit d'addi-
tion de la santonine avec l'acide
azotique, 18, 593. — Action des
divers chlorures de phosphore sur
quelques dérivés oxygénés du pyr-
rodiazol, 18, 974. — Action de
PCl⁵ sur les dérivés du pyrrodia-
zol, 18, 974. — Dérivés du 1-phé-
nyl-3-méthyl-2.4-pyrrodiazol, 18,
1169. — Constitution des pyrrodia-
zolones, 18, 1230.
ANDREOCCHI (A.) et CASTORO. Réduction
des pyrrodiazols, 18, 861.
ANGELI (A.). Sur la nitrohydroxyla-
mine, 18, 81. — Action de l'acide
azoteux sur l'oxime camphorique,
18, 154, 1232.
ANGELI (A.) et E. RIMINI. Action de
l'acide azoteux sur l'oxime campho-
rique, 18, 158, 161. — Action de
l'acide azoteux sur quelques oximes
de la série du camphre, 18, 282.
ANNABLE (H.). *Voy.* G. YOUNG.
ANSCHÜTZ (R.). Sur une loi de forma-
tion des chlorures d'acides phénol-
carboniques, 18, 647. — Action de
PCl⁵ sur les imides des acides bi-
basiques, 18, 747. — Sur la cons-
titution de la tartrazine, 18, 793.

La table de l'année 1897 est destinée à être reliée à la fin du tome XVIII.

- ANSCHÜTZ (R.) et CH. BEAVIS. Action de PCI^3 sur le succinanile et le dichloromaléinanile, **18**, 747.
- ANSCHÜTZ (R.) et A. GUENTHER. Action de PCI^3 sur la crésylsuccinimide, **18**, 749.
- ANSCHÜTZ (R.) et J. MEYERFELD. Action de PCI^3 sur le citraconanile, **18**, 751.
- ANSCHÜTZ (R.) et G. SCHROETER. Action de PCI^3 sur le diméthylsuccinanile asymétrique, la dichloromaléinanile et la succinimide, **18**, 752.
- ANTONY (U.) et G. GIOLI. Décomposition hydrolytique du nitrate et du sulfate ferriques, **18**, 194.
- ANTONY (U.) et A. LUCCHESI. Sur le pourpre de Cassius, **18**, 830.
- APPLEYARD (J. R.). Voy. J. WALKER.
- ARMSTRONG (H. E.). Etude des terpènes et des corps qui en dérivent. Note sur l'acide cétopinique, produit d'oxydation du chlorocamphyrène préparé au moyen du pinène, **18**, 153.
- ARNOLD (A.). Contribution à l'étude des hydrazones aromatiques des cétones, **18**, 961.
- ARTH (G.). Appareil destiné au dosage de l'azote libre dans le gaz de houille épuré, **17**, 341, 427.
- ARZIBACHEFF (E.). Voy. P. PETRENKO-KRITSCHENKO.
- ASCHAN (O.). La poudre de zinc comme agent d'oxydation en présence d'acide acétique cristallisable, **18**, 977.
- ASHER (Th.). Sur quelques dérivés de la phényl-1-pyrazolidone-3.5 et sur la *p*-tolyl-1-pyrazolidone-3.5, **18**, 975.
- ASTON (M^{re} E.). Voy. P. DUTOIT.
- ASTON (E.) et J. N. COLLIE. Produits d'oxydation de l'oxydiméthyl- α' -chloropyridine, **18**, 1102.
- ASTON (E.) et L. NEWTON. Dosage de l'oxyde de zinc, **18**, 1301.
- AUCHY (G.). Remarques sur le dosage du phosphore dans l'acier et le fer forgé, **18**, 203. — Méthode d'analyse complète des minerais de fer; remarques sur la méthode de Sarastroem pour le dosage du manganèse, **18**, 676.
- AUTENRIETH (W.). Sur la présence de l'iodure dans la malachite, **18**, 829. — Sur la phosphorylation des phénols, **18**, 1324.
- AUWERS (K.). Etude sur les groupes des acides succiniques et glutariques, **18**, 13. — Sur les dérivés de l'indazol, **18**, 147. — Sur la constitution des corps oxyazoïques, **18**, 389. — Sur la constitution du dibromopseudocuménol et des combinaisons analogues, **18**, 843. — Action du brome sur les phénols, alcools, **18**, 844. — Sur une classe particulière de dérivés nitrés de phénols, **18**, 844. — Recherches cryoscopiques sur les amides d'acides (d'après des essais de J. P. Zer), **18**, 1060. — Sur quelques dérivés des acides *p*-oxybenzoïque anisique, **18**, 1084.
- AUWERS (K.) et F. BAUM. Constitution du bromure de dibromopseudocuménol et de ses dérivés, **18**, 24.
- AUWERS (K.) et J. HARGER. Amides acides et imides de l'acide succinique, **18**, 18.
- AUWERS (K.) et J. REIS. Sur quelques nouveaux dérivés de la *p*-oxybenzaldehyde, du *p*-cyanophénol et de l'acide *p*-oxybenzoïque, **18**, 31.
- AUWERS (K.) et H. ROHMING. Sur quelques composés oxyazoïques nouveaux et sur les dérivés de la triphényldioxazine, **18**, 970.
- AUWERS (K.) et Th. SCHIFFER. Essai de synthèse d'un acide camphorique de la formule de M. Collie, **18**, 2.
- AUWERS (K.), Th. SCHIFFER et I. SCHLOSSER. Sur l'acide tétraméthylsuccinique, **18**, 17.
- AUWERS (K.), Th. SCHIFFER et W. SINGHOF. Action des bases sur les anhydrides des acides succinique, glutarique et camphorique bromés, **18**, 2.
- AUWERS (K.) et P. SCHLOSSER. Valeur utilité des acides succiniques et glutariques avec la vapeur d'eau, **18**, 15. — Acides succiniques substitués: acide diisopropylsuccinique symétrique, **18**, 16; acides méthylethylsuccinique et diméthylsuccinique asymétrique, **18**, 18.
- AUWERS (K.) et W. SINGHOF. Sur les acides $\alpha\alpha'$ -diméthylglutariques symétriques, **18**, 20. — Acides $\alpha\alpha'$ -diéthylglutariques symétriques, **18**, 21.
- AUWERS (K.) et A. W. TITENBOM. Sur l'acide α -méthylglutarique, **18**, 21.
- AUWERS (K.) et E. ZIEGLER. Acide $\alpha\alpha'$ -triméthylglutarique, **18**, 22. — Sur le cétobromure de *m*-xylénol asymétrique, **18**, 248.
- AVERY (S.) et B. DALES. Détermination électrolytique du cadmium, **18**, 1197.
- B**
- BABCOCK (S. C.). Voy. E. R. CARBELL.
- BACH (A.). Rôle des peroxydes dans les oxydations lentes, **17**, 718.

- BADHURI (J.).** Transformation des hypochlorites en chlorates, **18**, 1288.
- BAENZIGER (E.).** Voy. R. GNEHM.
- BAER (S. H.) et A. B. PRESCOTT.** Sur l'iodure de méthylènedipyridine et sur la non-existence de la méthylène-pyridine, **18**, 279.
- BAEYER (Ad.).** Détermination de structure dans le groupe des terpènes, **18**, 480, 587. — Sur la dialdéhyde subérique, **18**, 1199.
- BAEYER (Ad.) et V. VILLIGER.** Sur la β -lactone de l'acide diméthylmalique dissymétrique, **18**, 1199. — Sur l'isomérie *cis* et *trans* des lactones, **18**, 1199.
- BAIRD (W. H.).** Voy. W. E. STONE.
- BAKER (J. L.).** Voy. A. R. LING.
- BAKKER (G.).** Relations entre les lois de Mariotte, Gay-Lussac, Joule, etc. **18**, 819. — Sur la théorie des états correspondants, **18**, 1296.
- BAKOUNINE (M.).** Stéréo-isomérisie des acides phénylnitrocinnamiques, **18**, 1263. — Isomères stéréochimiques des acides phénylcinnamiques, **18**, 1264.
- BALBIANO (L.).** Sur les produits d'oxydation de l'acide camphorique, **18**, 927, 1341. — Sur les dérivés du pyrazol, **18**, 1230. — Constitution de l'acide camphorique, **18**, 1231.
- BALL (J.).** Sur les conditions d'attaque du zinc par les acides étendus, **18**, 982.
- BALLAND (A.).** Essai des ustensiles en aluminium, **17**, 1053.
- BALLARD (E. G.).** Dosage volumétrique du zinc, **18**, 1068.
- BAMBERGER (E.).** Action des hydrazines aromatiques sur la β -naphtoquinone, **18**, 712. — Action des oxydes d'azote sur le mercure-phényle et sur le nitrosobenzène, **18**, 715. — Sur les nitrosamines acylées, **18**, 850. — Essais comparatifs sur les diazotates normaux et les isodiazotates, **18**, 853. — Contribution à l'étude des acides diazoïques, **18**, 1045. — Sur la formylphénylhydrazine, **18**, 1049.
- BAMBERGER (E.) et A. EINHORN.** Sur les bases contenues dans l'alcool amylique commercial, **18**, 733.
- BAMBERGER (E.) et Th. ECKCRANTZ.** Sur la nitrosophénylhydroxylamine, **18**, 345.
- BAMBERGER (E.) et E. HINDERMANN.** Transposition de l'acide phénylsulfamique, **18**, 840.
- BAMBERGER (E.) et E. KRAUS.** Action du sulfite de potassium sur quelques combinaisons diazoïques, **18**, 383.
- BAMBERGER (E.) et J. KUNZ.** Sur la transposition des acides sulfoniques, **18**, 1318.
- BAMBERGER (E.) et M. MEYENBERG.** Sur le phénylhydrazinedisulfonate de potassium, **18**, 856.
- BAMBERGER (E.) et E. RENAULD.** Sur les hydroxylaminos substituées, **18**, 1315.
- BANCROFT (W. D.).** Sur la dissolution et la fusion, **18**, 659. — Un diagramme triangulaire, **18**, 817. — Deux phases liquides, **18**, 817.
- BANDOW (E.).** Sur quelques dérivés de l'isonarcotine et une nouvelle base, l'hydrodicolarnine, **18**, 1176.
- BARBET et JANDRIER.** Recherche et dosage des nitrites dans les eaux, **17**, 160.
- BARBIER (Ph.) et G. LESEH.** Sur le licarhodol droit, **17**, 590. — Sur un menthoglycol, **17**, 733. — Sur l'acétylméthylhepténone, **17**, 748.
- BARENDRECHT (H. P.).** Etude des hydrates d'alcool, **18**, 631.
- BARILLOT (E.).** Sur la rectification industrielle des produits organiques, **17**, 635. — Sur la dénaturation de l'alcool, **17**, 1052.
- BARNES (B.).** Voy. H. L. WHEELER et J. H. PRATT.
- BARR (J. M.).** Voy. G. G. HENDERSON.
- BARRAL (E.).** Une réaction colorée de l'acide disulfurique, **17**, 744.
- BARRIERE.** Le lucium, un nouvel élément, **18**, 540.
- BARTHE (L.).** Nouvelles synthèses à l'aide de l'éther cyanosuccinique, **17**, 1037.
- BARTLETT (Ed. J.) et W. F. RICE.** Sur l'hydrure d'argent, **18**, 538.
- BARTOLI (A.).** Coefficient de compressibilité des hydrocarbures C_nH_{2n+2} , **18**, 184.
- BARTOLI (A.) et E. STRACCIATI.** Chaleur spécifique à volume constant des hydrocarbures C_nH_{2n+2} des pétroles de Pensylvanie, **18**, 184.
- BARTOLOTTI (P.).** Dérivés de la benzophénone, **18**, 841, 961, 1264. — Trichlorotriméthylphorogluéine et trichlorotriméthylpyrogallol, **18**, 962.
- BARTON (G. E.).** Sur la fabrication de la dynamite, **18**, 1359.
- BASKERVILLE (Ch.).** Sur la réduction de l'acide sulfurique concentré par le cuivre, **18**, 188.
- Voy. F. P. VENABLE.
- BATHRICK (H. A.).** Sur la précipitation des sels, **18**, 661.
- BATTANDIER (J. A.) et Th. MALOSSE.** Sur un nouvel alcaloïde, **17**, 958.
- BAUBIGNY (H.).** Action des hautes températures sur le peroxyde d'an-

- timeine, **17**, 461. — Dosage de l'antimoine à l'état de peroxyde, **17**, 463.
- BAUBIGNY (H.) et P. RIVALS. Sur la séparation du chlore et du brome, **17**, 537. — Action du permanganate de potassium sur le bromure cuivrique, **17**, 723.
- BAUDE (S.) et A. REYCHLER. Sur quelques dérivés du pipéronal, **17**, 616.
- BAUDUER (L.). Voy. M. NICLOUX.
- BAUER (E.). Voy. C. HAEUSSERMANN. — Voy. F. KERRMANN.
- BAUER (M.). Forme cristalline du chlorhydrate d'histidine, **18**, 729.
- BAUM (F.). Voy. K. AUWERS.
- BAUMANN (E.) et E. FROMM. Action du soufre sur les combinaisons saturées et disulfure de l'acide thiobenzoylethioacétique, **18**, 504.
- BAUMANN (M.). Voy. R. SCHOLL.
- BAUMANN (S.). Voy. Ad. CLAUS.
- BAUR (E.). Conductibilité de la nitrade, **18**, 1025. — Détermination de l'affinité et des chaleurs de dissociation de quelques acides, **18**, 1059.
- BAUR-THURGAU (A.). Dérivés du butyltoluène, **18**, 702.
- BEATTY (W. A.). Voy. J. H. KASTLE.
- BEAVIS (Ch.). Voy. R. ANSCHÜTZ.
- BÉCHAMP (A.). Sur les variations du point de congélation des liquides organiques, **17**, 674. — Sur la question des fermentations, réponse à M. Maumené, **17**, 770.
- BECKER (Th.). Voy. A. MICHAELIS.
- BECKER (W.). Constitution du produit obtenu dans la réaction de l'acide azotique fumant sur l'éther acétylacétique, **18**, 697.
- Voy. W. WISLICIENUS.
- BECKMANN (E.). Recherches dans la série du camphre : le menthol et la réduction de la menthone, **18**, 924; bornéol et réduction du camphre, **18**, 925. — Contribution à la détermination des poids moléculaires, **18**, 1286. Sur les hydroxylamines β -alcoylées, **18**, 1316.
- BECKMANN (E.), A. STOCK et M. GALAS. Recherches sur la série du camphre. Camphopinacone, **18**, 58.
- BECKURTS (H.) et J. TRÆGER. Sur l'essence de l'écorce d'angusture, **18**, 1349.
- BEENSCH (L.). Voy. Em. FISCHER.
- BEESON (J. L.). Remarque sur la clarification du jus de canna à sucre, **18**, 736.
- BÉHAL (A.). Isomérisie existant entre la tropine et la pseudotropine, **17**, 435.
- BEHR-BREGOWSKI (L.). Sur quelques aminocétone, **18**, 1324.
- BELA DE BITTO. Contribution à l'étude de l'acide α -sulfoacrylate normal et de ses sels, **18**, 16.
- Sur les réactions colorées d'aldéhydes et des cétones, **18**, 12.
- BELTZOF. Voy. JAKOVLEV.
- BELUGOU (G.). Action du chrom de strontium sur le chlorure mercurique, **17**, 473.
- Voy. H. IMBERT.
- BENDA (L.). Voy. R. GNEHM.
- BENEDICT (C. H.). Distillation par vapeur, **18**, 822.
- BENKERT (A. L.) et E. F. SMITH. Séparation du bismuth et du plomb, **18**, 625.
- BENNEVILLE (J. G. de). Séparation la silice et de l'acide tungstique, **18**, 1197.
- BENTLEY (W. H.) et W. H. PEARSON. Sur l'acide γ -acétobutyrique, **18**, 111. — Sur la réduction d'acides α -xylique, β -xylique et γ -thyltéréphthalique et sur la préparation des acides méthyltéréphthalique et méthylisophthalique, **18**, 846.
- BEREND (L.). Sur la lupinine et la pinidine du lupin jaune, **18**, 111.
- BERG (A.). Sur le mode de formation de l'élatérine dans l'echallium d'étérium, **17**, 85. — Diagnose d'amines secondaires grasses à radicaux d'alcools monostomiques, **17**, 297.
- BERGÉ (A.) et A. REYCHLER. L'épuration de l'acétylène, **17**, 218.
- BERGEGGER (W.). Sur la m -cristal chlorophosphine et ses dérivés, **17**, 761.
- BERGMANN (F.) et Br. FRANCKE. Action du chlore sur l' α -amino-p-cresol et sur l' α -toluylènediamine, **17**, 1041.
- BERTÉ (E.). Voy. A. SOLDANI.
- BERTHELOT (M.). Nouvel appareil pour l'application de l'analyse spectrale à la reconnaissance des gaz, **17**, 458. — Sur l'absorption électrique de l'azote par les composés carbonés, **17**, 459. — Observations présentées à l'occasion d'une communication de MM. A. Gautier et H. Hélier, **17**, 720. — Sur les débuts de la combinaison entre l'hydrogène et l'oxygène, **17**, 1002. — Sur divers liquides contenus dans des vases antiques, **17**, 1051. — Outils et armes de l'âge de cuivre pur en Egypte : procédés de fabrication, **17**, 1052.
- BERTHELOT (M.) et G. ANDRÉ. Dosage de l'acide pyrophosphorique, **17**, 329, 339. — Sur l'hydratation de l'acide métaphosphorique, **17**, 434. — Sur les transformations des

- sucres et sur l'acide lévulique, 17, 542.
- BERTHELOT (M.) et P. VIEILLE. Sur les dissolutions d'acétylène et sur leurs propriétés explosives, 17, 727. — Remarques sur la décomposition explosive des dissolutions d'acétylène, 17, 728. — Sur quelques conditions de propagation de la décomposition de l'acétylène pur, 17, 729.
- BERTINI (C.). Voy. R. SCHIFF.
- BERTRAM (J.) et H. WALBAUM. Sur l'essence de basilic, 18, 1119.
- BERTRAND (G.). Sur l'intervention du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase, 17, 578, 619. — Sur le pouvoir oxydant des sels manganeux et sur la constitution chimique de la laccase, 17, 753.
- BESANA (C.). Fabrication du beurre par l'emploi de ferments sélectionnés, 18, 1248.
- BESSON (A.). Action de quelques composés hydrogénés sur le chlorure de thionyle, 17, 251. — Action des hydrogènes sulfuré et sélénié sur le chlorure de phosphoryle, 17, 493. — Sur un nouvel oxyde de phosphore, l'oxyde phosphoreux P^2O , 17, 536. — Sur les chlorobromures stanniques, 17, 539. — Sur le chlorure de pyrosulfuryle, 17, 572. — Action de l'eau sur le chlorure de phosphoryle, 17, 721. — Contribution à l'histoire des iodures de phosphore, 17, 842.
- BESTHORN (E.). Sur les acides hexahydroquinoléiques, 18, 492.
- BETSCH (G.). Voy. F. KEHRMANN.
- BETTI (M.). Voy. R. SCHIFF.
- BEVAN (E. J.). Voy. C. F. CROSS et C. SMITH.
- BIALOBRZESKI (M.). Sur la composition chimique de l'hémine et de l'hématine préparées par diverses méthodes, 18, 811. — Sur le *p*-butyltoluène tertiaire et ses dérivés nitrés, 18, 1143.
- BIEHRINGER (J.). Matières colorantes du groupe de la pyronine, 18, 50.
- BIGLOW (W. D.). Voy. H. W. WILEY.
- BILTZ (H.). Oxydation par le chlorhydrate d'hydroxylamine, 18, 128. — Sur les dérivés phénylques de l'éthane et de l'éthylène, 18, 993.
- BISCHOFF (C. A.). Etudes sur les réactions d'enchainement. Examen quantitatif des synthèses des éthers penta, hexa et hepta-basiques, 18, 115.
- BISTRZYCKI (A.) et J. FLATAU. Condensation de l'acide phénylglycolique avec les phénols, 18, 845.
- BLACK (H. V.). Voy. C. H. HERTY.
- BLAIR (A. A.). Sur le dosage du soufre dans la fonte, 18, 675.
- BLAISE (E.). Action de CyK sur l'isocapro lactone, 17, 259. — Remarques sur les réactions colorées de la quinine, 17, 434.
- BLANC (G.). Sur l'acide isolauronique, 17, 730, 844.
- BLANK (O.). Sur l'acide β -naphtylacétique, 18, 35. — Sur l'acide α -méthylphthalique, 18, 561.
- BLATTNER (N.) et J. BRASSEUR. Sur le dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine dans les phosphates, 17, 760.
- BLAU (F.). Sur l'aldéhyde salicylique, 18, 1155.
- BLEIER (O.). Nouveaux appareils gazométriques, 18, 1057. — Sur divers appareils gazométriques, 18, 1185. — Sur la combustion de l'azote, 18, 1191.
- BLOMSTRAND (C. W.). Remarques sur les derniers travaux de Hantzsch, 18, 1049. — Un dernier mot sur l'isomérisie des diazoïques, 18, 1332.
- BLÜMCKE (A.). Sur un équilibre instable de solutions salines, 18, 1285.
- BLUMENFELD (S.) et P. FRIEDLAENDER. Réaction générale des quinones aromatiques, 18, 1089.
- BLUMENTHAL (F.). Voy. R. NIETZKI.
- BOCCHI (O.). Monochlorothymol et dichlorocymène, 18, 844.
- BODENSTEIN (M.). Décomposition et formation du gaz iodhydrique, 18, 824. — Décomposition du gaz iodhydrique par la lumière, 18, 821.
- BÖCKING (O.). Sur l'acide β -diazonaphthalénique, 18, 1049.
- BREDTKE (E.). Solubilité de quelques corps hydratés dans l'alcool et l'éther, 18, 947.
- BÖHM (C.). Sur les éthers cycliques des alcools polyatomiques, 18, 836.
- BÖRIS (G.). Voy. G. CIAMICIAN.
- BOGAJEVSKI (L.). Action de l'acide sulfurique sur le tricinoléate de glycérile, 18, 1257.
- BOGOWALENSKI (A.) et G. TAMMANN. Influence de la pression sur la vitesse de réaction dans les systèmes liquides homogènes, 18, 1058.
- BOGORODSKY (A.). Action réciproque de la neige et des hydrates des sels halogénés de lithium, 18, 9. — Sur les hydrates de l'iodure de lithium, 18, 1250.
- BOLAM (H.). Voy. M. GUTHZEIT.
- BOLM (F.). Voy. J. TRÖGER.
- BOLSCHAKOFF (I. N.). Sur les hydrates du bromure de nickel, 18, 1250.
- BOLTWOOD (B. B.). Sur une pompe de Sprengel automatique, 18, 513.
- BONAVIA (L.). Voy. A. LONGI.

- BONDZYSKI (St.) et V. HUMNICKI. Sur le sort de la cholestérine dans l'organisme animal, **18**, 729.
- BONE (W. A.) et J. C. CAIN. Combustion incomplète de l'acétylène **18**, 986.
- BONE (W. A.) et D. S. JERDAN. Union directe du carbone et de l'hydrogène, **18**, 986.
- BONNEFOI (J.). Combinaisons du gaz ammoniac et de la méthylamine avec les sels halogénés du lithium, **17**, 543.
- BOOT (J. C.). Nouvelle forme de pycnomètre, **18**, 657.
- BORCHERS (W.). Contribution à l'étude des conditions favorables à la cristallisation du carbone, **18**, 830.
- BORDAS (F.) et GÉNIN. Sur le point de congélation du lait de vache, **17**, 333. — Sur l'emploi de la cryoscopie dans l'analyse du lait. Réponse à une note de M. Winter, **17**, 463.
- BORDAS (F.) et S. DE RACKOWSKI. Séparation de la glycérine dans les vins par la vapeur d'eau, **17**, 496.
- BORGHANS (H.). Voy. A. HANTZSCH.
- BORNTAEGER (A.). Déterminations de sucre comparatives sur divers moûts de vin, **18**, 1280.
- BOSCOGRANDE (St. di). Dérivés du gaïacol, **18**, 1213.
- BOTHOF (H.). Voy. R. NIETZKI.
- BOTT (A.). Voy. W. MARCKWALD.
- BOUCHARDAT (G.) et J. LAFONT. Action de l'acide sulfurique sur le térébenthène gauche, **17**, 895.
- BOUDOUARD (O.). Voy. P. SCHÜTZENBERGER.
- BOURCEAU. Un nouveau réactif des albumines urinaires, **17**, 671.
- BOURDET (P.). Sur le *p*-benzoyltoluène, **17**, 81.
- BOURGEOIS (L.). Sur le rendement de la transformation des carbonates d'ammonium en urée, **17**, 437, 474.
- BOURQUELOT (Em.). Sur quelques propriétés du carmin d'indigo qui le rapprochent des ferments oxydants naturels, **17**, 669. — Remarques sur les matières oxydantes que l'on peut rencontrer chez les êtres vivants, **17**, 671. — Sur la durée de l'activité des ferments oxydants des champignons en solution dans la glycérine, **17**, 1051.
- BOUVEAULT (L.). Sur les acides glyoxyliques de la série aromatique, **17**, 363. — Condensation du chlorure d'éthylloxalyle avec les hydrocarbures aromatiques, **17**, 366, 940. — Acides glyoxyliques et aldéhydes dérivés des éthers de phénol, **17**, 943. — Acides glyoxyliques-phénols, **17**, 947. — Sur quelques dérivés du gaïacol, **17**, 949. — Sur la constitution de l'acide camphorique, **17**, 990. — Application de la méthode de MM. Friedel et Crafts à la préparation des cétones et d'aldéhydes aromatiques, **17**, 102.
- BRADLEY (W. P.) et F. KNIFFEN. Sur l'acide *p*-isobutylphénoxy-acétique, **18**, 560.
- BRANDES (P.) et C. STUBER. Sur les pyrazines et les pipérazines, **18**, 883.
- BRASSEUR (J.). Voy. N. BLATTNER.
- BRUCHBAU (M.). Action de la base de potasse et d'une solution saturée de carbonate de potassium sur l'aldéhyde isobutylique, **18**, 330.
- BRAUN (F.). Voy. J. MYERS.
- BRAUN (R.). Sur l'essence de livèche, **18**, 1119.
- BRAUNER (B.). L'argon, l'hélium et l'hypothèse de Prout, **18**, 541. — La base des poids atomiques, **18**, 817.
- BREARLEY (H.). Dosage du manganèse dans les fontes, **18**, 1300.
- BREDIG (G.). Conductibilité calorifique et migration des ions, **18**, 1060.
- BREDT (J.). Sur la constitution du camphre et de ses dérivés, **18**, 60.
- BREDT (J.) et J. KALLER. Fixation de l'acide cyanhydrique sur les acides carbonés non saturés, **18**, 781.
- BRESER (H.). Pressions osmotiques de l'éther et du chloroforme dans les cellules nerveuses pendant la narcose, **18**, 1285.
- BREUKELVEEN (M. Van). Analyse des gaz du puits d'Enkhuizen (Hollande), **17**, 383.
- BRIZI (U.). Maladie de la vigne sous l'action du « botrytis cinerea », **18**, 1354.
- BROCHET (A.). Action du chlore et du brome sur le méthanal, **17**, 221. — Action du chlore sur l'éthanol, **17**, 224; théorie de cette action, **17**, 228.
- BROCKMEYER (H.). Voy. R. STUBER.
- BROICH (H. de). Voy. A. PANTHÉL.
- BROMBERG (O.). Sur les dérivés de la phthalazine, **18**, 145. — Sur les combinaisons de l'alloxane et de la diméthylalloxane avec la semicarbazide, **18**, 549. — Voy. Em. FISCHER.
- BROMWELL (W.). Sur la décomposition des diazoïques. Étude de l'action du méthanol sur le sulfate d'*o*-nitrotoluène, **18**, 1165.
- BROOKE (A.). Voy. L. SNAPE.
- BROWN (H. T.), G. H. MORRIS, et J. H. MILLAR. La densité et le pouvoir réducteur des solutions de dextrose, de lévulose et de sucre interverti, **18**, 871. — Rotation spécifique du maltose et de l'amidon

- soluble, **18**, 936. — Relation entre le pouvoir rotatoire spécifique et le pouvoir réducteur des produits de l'hydrolyse de l'amidon par la diastase, **18**, 936. — Méthodes expérimentales employées dans l'examen des produits de l'hydrolyse de l'amidon par la diastase, **18**, 937.
- BROWN (H. T.) et S. U. PICKERING. Thermochimie de l'hydrolyse des hydrates de carbone, **18**, 1002. — Phénomènes thermiques accompagnant les variations du pouv. rotatoire des solutions fraîchement préparées de certains hydrates de carbone, **18**, 1190. — Thermochimie de la saponification des hydrates de carbone, **18**, 1191.
- BRÜHL (J. W.). Sur quelques expériences de spectrostéréochimie, **18**, 514. — Sur quelques déterminations spectrométriques, **18**, 641. — Sur l'hydrazine, l'eau oxygénée et l'eau, **18**, 642. — Sur les dérivés acidylés des nitrosamines; contribution à la question des diazoïques, **18**, 852.
- BRÜLL (J.) et P. FRIEDLAENDER. Sur les dérivés de la flavone, **18**, 724.
- BRUNI (G.). Les cryohydrates, **18**, 1188. — Constitution de la *m*-dioxyp- β -phénylcoumarine, **18**, 1216.
- BRUNNER (H.) et E. CHUARD. Sur l'acide mono-iodosuccinique, **18**, 635.
- BRUNNER (H.) et L. PELET. Action d'une solution de chlorure de chaux sur la phénylhydrazine, **18**, 715.
- BRÜNNER (K.). Sur l'indolinone, **18**, 1168.
- BUCHBOCK (G.). Sur la vitesse de décomposition hydrolytique de l'oxysulfure de carbone, **18**, 1061. — Sur le poids moléculaire du ferrocyanure d'éthyle, **18**, 1069.
- BUCHENER (A. H.). Force électromotrice et équilibre de partage : réclamation de priorité, **18**, 611.
- BUCHNER (Ed.). Fermentation alcoolique sans cellules de levure, **18**, 814. — Sur l'acide pseudophénylacétique, **18**, 986. — Dérivés du cycloheptane, **18**, 1312.
- PUDICHOVSKY (L.). Voy. G. URHAIN.
- BUGARSZKY (St.). Sur la variation d'énergie libre dans la formation des combinaisons insolubles du mercure, **18**, 602.
- BULATOFF (F.). Voy. G. GUSTAVSON.
- BULL (B. S.) et A. GERNSHEIM. Dérivés acycliques de l'acide et de l'éther hexahydranthraniliques, **18**, 787.
- BULLIER (L. M.). Sur les applications de l'acétylène à l'éclairage, **17**, 646.
- BÜLOW (C.). Action de l'acide azoteux sur l'o-nitro-*p*-phénylènediamine, **18**, 42.
- BÜLOW (C.) et E. MANN. Sur l'o-nitro-*p*-phénylènediamine, **18**, 967.
- BURCKHARDT (Ed.). Voy. R. NIETZKI.
- BÜRGIN (H.). Voy. F. KEHRMANN.
- BURIAN (R.) et H. SCHUR. Sur la formation des nucléines dans l'organisme des mammifères, **18**, 1239.
- BUSCH (M.). Sur l'o-aminobenzylamine, **18**, 1217.
- BUSCH (M.) et A. RAST. Sur la cinnoline, **18**, 720.
- BUSCH (M.) et H. RIDDER. Sur un nouveau mode de préparation des thiosemicarbazides, **18**, 857. — Action des aldéhydes sur les thiosemicarbazides, **18**, 858.

C

- CABAT (G. L.). Solubilité de la chaux en présence des chlorures de potassium et de sodium, **18**, 1065.
- CADY (H. P.) et A. P. RUENIGER. Modification au procédé de dosage du fer par le permanganate, **18**, 1197.
- CAILLETET (L.). Sur les appareils employés pour recueillir l'air à grande hauteur dans l'ascension de l'aéroplane du 18 février 1897. Analyse de l'air recueilli, **17**, 459.
- CAIN (J. C.). Voy. W. A. BONE.
- CALLENBACH (J. A.). Sur les éthers méthylcyclohexanoncarboniques de Hagemann et leur transformation en un isomère du camphre, **18**, 1215.
- CAMILLA (S.). Voy. A. LONGI.
- CAMPBELL (E. D.). Sur la diffusion des sulfures à travers l'acier, **18**, 193. — Sur un carbure de fer pur, **18**, 430.
- CAMPBELL (E. D.) et S. C. BARCOCK. Influence de la chauffe et du carbone sur la solubilité du phosphore dans les aciers, **18**, 194.
- CAMPBELL (E. D.) et E. T. THOMPSON. Etude préliminaire de la thermochimie du fer et de l'acier, **18**, 1193.
- CAMPREDON (L.). Dosage du phosphore dans les cendres de houille, **17**, 326.
- CAMUS (L.). Action de la lumière sur l'oxydation des matières colorantes du sérum sanguin, **17**, 670.
- CAPALDI (A.). Etude de l'acide cynurénique, **18**, 1240. — Procédé de dosage de l'acide cynurénique, **18**, 1241.

- CARLINFANTI (E.). La cryoscopie et l'analyse du lait, **18**, 1237.
— Voy. G. AMPOLA.
- CARNOT (Ad.) et GOUTAL. Recherches sur l'état où se trouvent dans les fontes et aciers les éléments autres que le carbone, **17**, 1053, 1054. — Sur l'emploi des sels cuivriques pour préparer le dosage de divers éléments dans les fontes et les aciers, **17**, 1054.
- CARPENÉ (A.). Détermination qualitative et quantitative du sucre dans l'urine, **18**, 1279.
- CARR (F. H.). Voy. W. R. DUNSTAN.
- CARRARA (G.). Sur l'état électrique des solutions méthylalcooliques de quelques sels et acides, **18**, 946. — Théorie de la dissociation électrolytique dans un milieu différent de l'eau, **18**, 1123. — Dissociation du méthanol, **18**, 1198.
- CARRARA (G.) et J. ZOPPELLARI. Vitesse de réaction des systèmes homogènes. Décomposition de quelques combinaisons du soufre et du phosphore au moyen de l'eau, **18**, 184.
- CASTORO. Voy. A. ANDREOCCI.
- CAUSSE (H.). Sur l'action de l'éthanal sur la phénylhydrazine et sur deux triéthylidène-diphénylhydrazines isomériques α et β , **17**, 234. — Sur un nouveau dérivé, le phénylisindazol, obtenu par l'action de l'aldéhyde salicylique sur la phénylhydrazine, **17**, 316. — Benzylidenediphénylhydrazines et leurs dérivés, transformation de ces composés en dibenzylidenediphényltétrazol, **17**, 480. — Action de l'hydrate de chloral sur la phénylhydrazine. Diphénylglyoxal et ses dérivés, **17**, 547. — Action de l'aldéhyde salicylique sur l'urée, **17**, 674.
- CAVALLI (A.). Détermination du nickel en présence du cobalt, **18**, 1253.
- CAZENEUVE (P.). Sur la distinction de la fuchsine S et de la fuchsine ordinaire soumises à la réaction de Schiff, **17**, 193. — Transformation des phénols sulfonés dérivés du camphre en *o*-crésol dinitré, **17**, 199. — Sur la constitution du camphre et les phénols nitrés dérivés, **17**, 202. — Sur quelques sels et dérivés de l'*o*-crésol dinitré, **17**, 204. — Sur le ferment soluble oxydant de la casse des vins, **17**, 529. — Sur la réaction de Schiff appliquée à quelques fuchsines substituées, **17**, 998.
- CAZENEUVE (P.) et MOREAU. Sur quelques nouvelles urées symétriques aromatiques, **17**, 731.
- CERDELLI. Combinaisons mercuriopériodiques, **18**, 974.
- CHALMOT (G. de). Sur la siliciure de chrome, **18**, 533. — Sur les siliciures de cuivre et de fer, **18**, 669.
- CHAMBERLAIN (W. T.). Sur la décomposition des diazoïques. Etude de l'action du méthanol dans différentes conditions sur le sulfate et l'azotate de *p*-diazotoluène, **18**, 1165.
- CHANTENESSE. Sur la toxine typhoïde soluble, **17**, 679.
- CHARABOT (E.). Sur l'essence de lavande d'Espagne, **17**, 378. — Recherches sur l'essence de géranium, **17**, 489.
- CHARPY (G.). Sur la constitution des alliages métalliques, **17**, 721.
- CHATTAWAY (F. D.). La constitution du soi-disant iodure d'azote, **18**, 613.
- CHATTAWAY (F. D.) et H. P. STEVENSON. Réduction de l'acide perthiosulfurique, **18**, 1076.
- CHAUVEY (A.). Voy. Ch. MOURET.
- CHAVASTELON (R.). Action de l'acétylène sur l'azotate d'argent, **17**, 844. — Sur un procédé de dosage de l'acétylène applicable au carbure de la forme $R-C\equiv C-H$, **17**, 1035.
- CHENAL - FERRON - DOUILLET et Ch. — Voy. A. TILIER.
- CHERNEAU (G.). Recherches sur les sulfures de cobalt et de nickel, **17**, 324.
- CHICKOWSKY (B.). Sur les coefficients d'affinité de quelques acides organiques, **18**, 311.
- CHIKASHIGU (M.). Sur le poids atomique du tellure du Japon, **18**, 325.
- CHRÉTIEN (P.). Action de l'acide sulfurique et de l'iode sur l'acide iodique, **17**, 157.
- CHRISTENSEN (A.). Sur le dosage exact des acides phosphoriques et arséniques, **18**, 951.
- CHUARD (E.). Sur les produits de décomposition du carbure de calcium par l'eau, **17**, 678. — Voy. H. BRUNNER.
- CIAMICIAN (G.) et G. BOERIS. Sur les bases qui se forment par l'action des iodures alcooliques sur les indols, **18**, 580.
- CIAMICIAN (G.) et A. PICCININI. Sur les bases résultant de l'action des iodures alcooliques sur les indols, **18**, 577. — Sur la Az-méthylpyrrolidine, **18**, 1223.
- CIAMICIAN (G.) et G. PLANCHER. Action de l'iodure d'éthyle sur l' α -méthylindol, **18**, 862.
- CIAMICIAN (G.) et P. SILBER. Sur le phénylcoumaline et la dicoumarine, **18**, 301. — Constitution de l'acide tropinique, **18**, 333. — Produits de décomposition de l'acide sébanique, **18**, 965. — Sur les portions

- à point d'ébullition élevé de l'essence de céleri, **18**, 1022. — Sur la curcumine, **18**, 1022. — Constitution de la curcumine, **18**, 1133. — Constitution de l'essence de céleri, **18**, 1234. — Constitution de l'acide sédanologique, **18**, 1236. — Sur l'acide sédanolique et la sédanolide, **18**, 1236.
- CMATTI (A.). Voy. C. U. ZANETTI.
- CLAISEN (L.). Sur une transposition particulière, **18**, 522. — Sur la série du pyrazol, **18**, 1012. — Contribution à l'étude des isoxazolones, **18**, 1100.
- CLARKE (F. W.). Quatrième rapport du comité des poids atomiques, **18**, 1185.
- CLAUDE (G.) et A. HESS. Sur un nouveau mode d'emménagement de l'acétylène, **17**, 727.
- CLAUS (Ad.). Réaction de l'oxime de la benzylidénacétophénone, **18**, 350.
- CLAUS (Ad.) et S. BAUMANN. Sur la lorétine, **18**, 1337.
- CLAUS (Ad.) et R. GIWARTOWSKY. Acide o-oxyquinoléine-a-sulfonique et ses dérivés, **18**, 407.
- CLAUS (Ad.) et W. GÜNTHER. Sur l'acide tétrahydroquinoléine-o-sulfonique, **18**, 887.
- CLAUS (Ad.) et H. HOFELIN. Oximes des cétones aromatiques mixtes correspondant aux acides gras supérieurs; contribution à la prétendue stéréochimie de l'azote, **18**, 348.
- CLAUS (Ad.) et A. KAUFMANN. Sur l'acide p-oxyquinoléine-a-sulfonique, **18**, 1338. — Sur la méthyllorétine et la lorénite, **18**, 1338.
- CLAUS (Ad.) et R. WALLBAM. Diazo-tation des anilines fortement substituées et leur transformation dans les nitriles correspondants, **18**, 1329.
- CLÈVE (A.). Sur quelques phényl-triazols, **18**, 306.
- CLÉZ (Ch.). Sur la cholestérine, **17**, 543. — Sur la nitrosométhylidiphénylamine, **17**, 1045.
- COHEN (E.). Sur l'explication des divergences des vitesses de réactions dans les solutions, **18**, 1059.
- COHN (P.). Sur deux quinoléinoxyquinolines, **18**, 401.
- COHN (R.). Formation d'un dérivé de la pyridine à partir de l'albumine traitée par l'acide chlorhydrique, **18**, 806.
- COLLET (A.). Action des chlorures d'acides halogénés sur le benzène en prés. de $AlCl_3$, **17**, 66. — Action du chlorure de chloracétyle sur quelques hydrocarbures aromatiques en présence de $AlCl_3$, **17**, 508. — Sur quelques cétones bromées, **17**, 956. — Sur quelques éthers cétoniques, **17**, 957.
- COLLIE (J. N.). Production de dérivés pyridiques avec le β -aminocrotonate d'éthyle, **18**, 331. — Figures dans l'espace pour le benzène, **18**, 1142.
- Voy. E. ASTON.
- Voy. A. LAPWORTH.
- COLMAN (J.). Action de l'hydrazine sur l'éther cuménylimino-éthylrique, **18**, 1227.
- COLSON (A.). Synthèse d'amides et de fluorures d'acides, **17**, 55. — Sur quelques expériences de chimie, **17**, 164. — Sur le bioxyde d'acétyle solide, **17**, 165, 339. — Sur la décomposition des sulfates anhydres par le gaz HCl sec, **17**, 258. — Action des bases libres sur les sels, **17**, 460.
- COMSTOCK (W. J.). Sur les transpositions moléculaires des oximes sous l'influence de certains sels métalliques, **18**, 1081.
- CONRAD (M.). Sur quelques dérivés de l'éther monobromodiméthylacétique, **18**, 833. — Synthèse de l'acide δ -diméthyllévolique, **18**, 834.
- CONZETTI (A.). Voy. R. MEYER.
- COOK (E. P.). Sur le pouvoir rotatoire des solutions aqueuses d'acide aspartique, **18**, 644.
- COSTE (J. H.). Sur le chiste vert de Llanberis (pays de Galles), **18**, 9.
- CRAMER (C. D.). Sur la thrombosine de Lilienfeld, **18**, 1240.
- CROMPTON (H.). La théorie de la pression osmotique et l'hypothèse de la dissociation électrolytique, **18**, 1121. — Polarisation rotatoire dans les sels dissous, **18**, 1127. — Chaleur de neutralisation des acides et des bases en solutions diluées, **18**, 1127.
- CROOKER (O. E.). Voy. H. W. HILLYER.
- CROSS (C. F.), E. J. BEVAN et C. SMITH. Les hydrates de carbone de la paille d'orge, **18**, 654.
- CROSSLEY (A.). Sur la méthode de Wechsler relative à la séparation des acides gras, **18**, 992.
- CUBEDDU (M.). Voy. G. TARULLI.
- CURTISS (R. S.). Sur quelques dérivés de l'acide malonique, **18**, 1134.
- CUSHMAN (A. B.). Méthode nouvelle et rapide de séparation qualitative des métaux précipitant par les sulfures alcalins, **18**, 1196.
- CYBULSKI (G.). Voy. C. LIEBERMANN.

D

- DACCOMO (G.). Nouvelles recherches sur l'acide fillicique, **18**, 936.
- DAHL (Ad.). Sur la diphénylindone, **18**, 367.
- DAINE (G.). Action du zinc sur un mélange de bromisovalérate d'éthyle et de benzaldéhyde; synthèse de l'acide α -isopropyl- β -phényléthylénolactique, **18**, 997. — Action du zinc sur un mélange de bromopropionate d'éthyle et de benzaldéhyde; synthèse de l'acide α -méthyl- β -phényléthylénolactique, **18**, 997. — Oxydation de l'acide phényl-oxypivalique au moyen du permanganate, **18**, 1037. — Nouveau procédé de préparation de l'acide α -méthyleinnamique, **18**, 1037. — Action du zinc sur un mélange de bromisobutyrate d'éthyle et de furfurol; synthèse de l'acide α -diméthyl- β -furyléthylénolactique, **18**, 1050.
- DALES (B.). Voy. S. AVERY.
- DAM (W. van). Action des hypobromites alcalins sur l'asparagine, **17**, 730.
- DANCER (W.). Procédés de séparation de l'étain, de l'arsenic et de l'antimoine, **18**, 1067.
- D'ARCY (R. Fr.). Remarques sur l'état de la matière dissoute dans les solutions de sulfate de sodium, **18**, 180.
- DARMSTAEDTER (L.) et J. LIFSCHÜTZ. Contribution à l'étude de la composition du suint de laine, **18**, 598.
- DARZENS (G.). Sur quelques dérivés de l'anéthol, **17**, 462.
- DAVID (J.). Transformation de l'acide oléique en stéarolactone et acide monoxystéarique, **17**, 1037.
- DAVIDIS (E.). Aldazines, cétales et benzosazones des aldoses et des cétoles, **18**, 208.
- DAVIS (Sh.). La lupanine du lupin blanc, **18**, 1116. — La lupanine du lupin bleu, **18**, 1117. — Sur la *d*-lupanine, **18**, 1117.
- DAWSON (H. M.). Voy. J. H. VAN'T HOFF.
- DERUS (H.). Origine de la théorie atomique de Dalton, **18**, 683.
- DEDICHEN (J.). Voy. O. N. WITT.
- DEFACQZ (Ed.). Caractères analytiques des combinaisons du tungstène, **17**, 94. — Sur la séparation du tungstène et du titane, **17**, 325. — Sur la réduction du minerai dit wolfram, par le charbon au four électrique, **17**, 323.
- DEFFEN (G.). Voy. G. W. ROLFE.
- DEFRIS (R.). Voy. F. ULLER.
- DEGNER (O.) et H. DE PECHMANN. Action du diazométhane sur les nitramines, **18**, 851.
- DELAFONTAINE (M.). Sur quelques composés colloïdaux des métaux rares, **18**, 539.
- DELAUNEY. Succession des poids atomiques des corps simples, **17**, 133.
- DELÉPINE (M.). Hexaméthylénamine: étude thermique des sels et de l'hydrate, **17**, 110. — Nouvelle méthode de préparation des amines primaires, **17**, 259, 290. — Chaleurs de formation du méthanal dissous et gazeux, **17**, 541, 674. — Action de l'oxygène sur les solutions de méthanal, **17**, 743, 938. — Etude thermique du méthanal, de trioxyméthylène et de la paraformaldéhyde, **17**, 849. — Recherches thermochimiques sur l'hydrobenzamide, l'amarine, l'hydrate d'amarine et la lophine, **17**, 859. — Action du méthanal sur l'amarine, **17**, 864. — Transformation de l'aldéhydate d'ammoniaque en éthylidèneimine et polymères de ces deux corps, **17**, 1013.
- DELEZENNE (C.). De l'action du sérum d'anguille sur la coagulation du sang. Formation d'une substance anticoagulante par circulation artificielle de sérum d'anguille ou d'extraits d'organes à travers la foie, **17**, 669; **18**, 1354. — Recherches sur la coagulation du sang chez les oiseaux. Préparation d'un plasma pur et stable par centrifugation du sang d'oiseau, **17**, 1050.
- DELSAUX. Voy. H. LESCEUR.
- DEMELER (C.). Voy. C. PAAL.
- DEMIANOFF (N. J.). Action de l'hydride azotique sur les carbures éthyléniques, **18**, 831, 1302.
- DENIGÈS (G.). A propos de la généralisation de la réaction de Legal, **17**, 381. — Recherches sur l'urobiline, **17**, 734.
- DENNIS (L. M.). Sur la séparation du thorium des autres terres rares au moyen de l'azoture de potassium, **18**, 197.
- DENNIS (L. M.), M. DOAN et C. GILL. Sur quelques nouveaux composés de thallium et sur l'azoture de thallium $TlAz^3$, **18**, 198.
- DESGREZ (A.). Décomposition du chloroforme en liqueur alcaline aqueuse, **17**, 1010.
- DESI (E. D.). Les oxydes du tungstène, **18**, 984.
- DEWAR (J.). Voy. H. MOISSAN.
- DEYRECK (S.). Voy. C. PAAL.

- DIKONOF (A.).** Voy. W. TISCHTSCHENKO
- DIEHL (O. C.).** Voy. P. F. TROWBRIDGE.
- DIEPOLDER (Em.).** Nouvel appareil à extraction, **18**, 1185.
- DIETRICH (R.).** Sur l'acide *p*-nitrodiazobenzénique, **18**, 1328.
- DIVERS (E.).** Action des alcalis sur l'acide benzosulphhydroxamique, **18**, 236. — Sur l'acide hypoazoteux, **18**, 280.
- DIVERS (E.) et T. HAGA.** Préparation économique du sulfate d'hydroxylamine, **18**, 530. — Réduction des nitrososulfates, **18**, 619, 630. — Sur les imidosulfonates, **18**, 667. — Sur l'acide aminosulfonique, **18**, 667, 689. — L'acide imidosulfonique, **18**, 690.
- DIXON (A. E.).** Thiocarbonimides dérivées d'acides gras complexes, **18**, 444. — Dérivés de substitutions acides halogénées des thiocarbonimides. Contribution à la chimie de la thiobydantoïne, **18**, 1033.
- DIXON (H. B.).** Sur le mode de formation de l'anhydride carbonique dans la combustion des composés du carbone, **18**, 187.
- DIXON (H. B.) et E. GRAHAM.** Sur l'explosion du cyanogène, **18**, 224.
- DIXON (H. B.) et J. A. HARKER.** Sur la détonation du peroxyde de chlore, **18**, 188.
- DIXON (H. B.) et L. RUSSEL.** Détonation des mélanges de peroxyde de chlore et d'oxyde de carbone, **18**, 979.
- DOAN (M.).** Voy. L. M. DENNIS et G. GILL.
- DOBBIE (J. J.) et Fr. MARSDEN.** Sur la corydaline, **18**, 1114.
- DÖBNER (O.).** Sur le bleu de gaïac, **18**, 505. — Synthèse des acides de la racine de gaïac, **18**, 507.
- DÖBNER (O.) et E. LUCKER.** Sur la résine de gaïac, **18**, 504.
- DONNAN (F. G.).** Sur l'autocatalyse, **18**, 184.
- DORMEYER (C.).** Analyse quantitative des graisses, savons et acides gras dans les organes animaux, **18**, 943.
- DORSEY (E.).** Tension superficielle de l'eau et des solutions diluées, **18**, 1040.
- DROSSBACH (G. P.).** Sur les éléments constitutifs de la monazite, **18**, 1327.
- DUBOIS (H. W.).** Voy. C. T. MINER.
- DRICHU (O.).** Sur la séparation électrolytique du nickel et du cobalt d'avec le fer. Application au dosage du nickel dans les aciers, **17**, 881.
- DUDLEY (C. B.).** Sur les procédés d'analyse du fer et de l'acier que l'on possède actuellement, **18**, 675.
- DUGAS (E.).** Voy. A. AIGNAN.
- DUNLAP (Fr. L.).** Action du chlorure d'aluminium et du benzène sur le chlorure de l'acide dichlorobuténalique et le bromure de l'acide dibromobuténalique, **18**, 1158.
- DUNLAP (Fr. L.) et I. K. PHELPS.** Action de l'urée et des amines primaires sur l'anhydride maléique, **18**, 1077.
- DUNSTAN (W. R.) et F. H. CARR.** Alcaloïdes de l'aconit; pseudo-aconitine, **18**, 931.
- DUNSTAN (W. R.) et E. GOULDING.** Action des haloïdes alcoylés sur les aldoximes et les cétoximes, **18**, 978.
- DUPONT (F.).** Lumière jaune pour polarimètre, **17**, 584.
- DUPONT (J.) et GUERLAIN.** Sur l'essence de basilic indigène, **17**, 1046.
- DURAND (A.).** Sur les éthylisoamylamines, **17**, 405.
- DURKEE (Fr. W.).** Action de l'eau des mines de houille de Hubb (Nouvelle-Ecosse) sur le fer forgé, **18**, 431.
- DUSSY (J.).** Chaleur spécifique du soufre à l'état visqueux, **17**, 92.
- DUTOIT (P.) et M^{lle} E. ASTON.** Relation entre la polymérisation des corps liquides et leur pouvoir dissociant sur les électrolytes, **17**, 927.
- DYMOND (Th.) et F. HUGHES.** Formation de l'acide dithionique dans l'oxydation de l'acide sulfureux par le permanganate de potassium, **18**, 947.

E

- ECKENROTH (H.) et G. KOERPPEN.** Sur quelques dérivés de la sulfimide o-benzoïque, **18**, 1037.
- EDINGER (A.).** Action des dérivés halogénés du soufre sur les amines aromatiques, **18**, 258. — Action du bromure de soufre sur les amines aromatiques, **18**, 366.
- EDINGER (A.) et H. LUBBERGER.** Action du chlorure de soufre sur la quinoléine, **18**, 405.
- EFFRONT (J.).** Sur une nouvelle enzyme hydrolytique, la caroubinase, **17**, 846. — Sur le caroubinose, **17**, 958. — Sur un nouvel hydrate de carbone, la caroubine, **17**, 1047.
- EHRET (H.).** Voy. A. EINHORN.

- ERHARDT (R.). Action du furfural sur les *p*-diamines, **18**, 1275. — Sur les hydroxylamines aromatiques, **18**, 1276.
- EIDNER (A.). Sur la constitution des dérivés nitrosés de deux éthylidén-anilines secondaires, **18**, 576. — Sur l'éthylidenediphénylamine **18**, 1093.
- EINHORN (A.). Sur l'acide hexahydro-anthranilique, **18**, 786. — Voy. E. BAMBERGER.
- EINHORN (A.) et B. S. BULL. Dérivés de l'acide hexahydroanthranilique, **18**, 788. — Sur l'hexahydrophénylenediamine et ses dérivés, **18**, 789.
- EINHORN (A.) et H. EHRET. Sur la réduction des acides phénolcarboniques : acides méthylpiméliques, **18**, 785.
- EKEKRANTZ (Th.). Voy. E. BAMBERGER.
- EKENSTEIN (W. A. van). Voy. C. A. LOBBY DE BRUYN.
- ELBS (K.) et K. KRATZ. Sur l'électrolyse de l'acide trichloracétique, **18**, 1304.
- ELLINGER (A.). Voy. K. SPIRO.
- ELLIOT (W. J.). Action du chloroforme et de la potasse sur l'acide *m*-aminobenzoïque, **18**, 135.
- EMERY (W. O.). Recherches sur les acides cétoniques. Acide β -acétoglutarique, **18**, 742.
- EMMERLING (O.). Sur la cause de la toxicité des papiers peints arsénifères, **18**, 329, 1248. — Nouveau bacille produisant de l'acide butyrique aux dépens de la glycérine, **18**, 655. — Sur la putréfaction des matières albuminoïdes, **18**, 656, 816. — Sur la fermentation produite par les moisissures, **18**, 734. — Fermentation butylique, **18**, 938.
- ENGEL (R.). Recherches sur le chlorure de métastannyle, **17**, 98, 538. Sur le chlorure de parastannyle, **17**, 1005.
- ENGLER (C.) et W. WILD. Sur l'activité de l'oxygène et la formation des peroxydes, **18**, 1063.
- EPSTEIN (B.). Action du brome et de l'acide bromhydrique sur l'acétate d'éthyle, **17**, 541.
- ERDMANN (E.). Voy. H. ERDMANN.
- ERDMANN (E.) et H. ERDMANN. Sur le bleu patenté, **18**, 791.
- ERDMANN (H.). Sur la présence de l'azote ammoniacal dans les roches du terrain primitif, **18**, 528. — Sur une méthode simple d'analyse quantitative au moyen du téléphone, **18**, 1068. — Préparation du carbonate de menthol, **18**, 1351. — Remarque sur les dénominations de géraniol et de lémonol, **18**, 1351. — Voy. E. ERDMANN.
- ERDMANN (H.) et E. ERDMANN. Recherches sur les parties constituantes de l'essence de rose et d'essences analogues, **18**, 1349.
- ERDMANN (H.) et P. HUTH. Sur quelques dérivés caractéristiques de rhodinol (géraniol), **18**, 1350. Détermination de la présence de rhodinol dans les essences, **18**, 1351.
- ERDMANN (H.) et P. KREINER. Sur le bioxyde de rubidium, **18**, 61. — Sur quelques sels doubles de rubidium, **18**, 616.
- ERIG (J.). Voy. D. VORLAENDER.
- ERLENMEYER (E.) JUNIOR. Formation d'acide désylacétique au moyen de l'acide phénylpyruvique et de benzaldéhyde, **18**, 456. — Sur le dédoublement de l'isohydrobenzoin en deux modifications actives, **17**, 1082. — Formation des deux diphenyloxéthylamines par l'action de la benzaldéhyde sur le glycérol ou sur la benzylamine, **18**, 109. — Sur les chlorhydrates des diphenyloxéthylamines, **18**, 1328.
- ESCALES (R.). Préparation du chlorure d'aluminium, **18**, 1028.
- ESCHENBACH (G.). Voy. S. GABRIEL.
- Voy. C. HARRIES.
- ESCHLE. Sur la teneur en iode de quelques espèces d'algues, **17**, 1238.
- ESCHWEILER (W.). Sur la constitution des amides, **18**, 946.
- ESCOMBE (F.). Contribution à la chimie des lichens et des champignons, **18**, 731.
- ESTREICHER (T.). Propriétés des acides halogénés aux basses températures, **18**, 823.
- ETAIX (L.) et P. FREUNDLER. Sur le méthylbutylènediamine active, **17**, 805.
- ETARD (A.). Sur les chlorophyllanes, **17**, 386.
- EVANS (Cl. de Breton). Etude sur la chimie de l'azote. Modifications énantiomorphes de l'iodure d'ethylpropylpipéridinium, **18**, 1026.

FALCK (R.). Voy. A. WERNER.

FAMILANI (S.). Flacon laveur à double effet, **18**, 1249.

FELICIANI (G.). Analyse de l'eau de source de Rome, **18**, 302.

FENTON (H. J. H.). Nouvelle synthèse dans le groupe des sucres, **18**, 991.

- FÉNÉZ (J.).** Etude des amalgames de fer, 17, 210. — Préparation électrolytique d'un amalgame de calcium, 17, 583.
— Voy. A. GÜNTZ.
- FERNBACH (A.).** Notice bibliographique sur « l'industrie de la distillation », par P. Guichard, 17, 96.
- FERTIG (Ed.).** Voy. L. KNORR.
- FICHTER (Fr.).** Sur une méthode générale de synthèse des acides non saturés- $\gamma\delta$, 18, 218.
- FICHTER (Fr.) et E. GULLY.** Sur l'acide heptène-2-oïque-7, 18, 1203.
- FICHTER (Fr.) et W. LANGGUTH.** Sur l'acide α -oxy- α -méthyladipique et sur l'acide hexène-1-oïque-6, 18, 1204.
- FIELD (Ch.) et E. F. SMITH.** Séparation du vanadium et de l'arsenic, 18, 626.
- FIELDS (J.).** Modification de la méthode de Gunning pour le dosage des azotates, 18, 623.
- FILLETI (M.) et G. PONZIO.** Transformation des cétones en α -dicétones, 18, 1134, 1136.
- FINCK (E.).** Ether phosphopalladique. Dérivés ammoniacaux des éthers phosphopalladeux et phosphopalladiques, 17, 329.
- Fiquet (E.).** Action des albumoses et des peptones en injections intravasculaires, 17, 845.
- FIREMAN (P.).** Action de quelques éthers sur l'iodure de phosphonium, 18, 1031.
- FISCHER (A.).** Voy. H. GOLDSCHMIDT.
- FISCHER (Em.).** Sur le phényloxindol et l'acide nitrosobenzoïque, 18, 1145.
— Sur la constitution de la caféine, de la xanthine, de l'hypoxanthine et des autres bases du même groupe, 18, 698. — Nouvelle synthèse de l'acide urique, de l'hydroxycatéine et de l'aminodioxypurine, 18, 699.
— Sur les phénylhydrazones de l'éthanal et de la benzaldéhyde, 18, 1049. — Appareil pour chauffer et agiter en même temps les tubes scellés, 18, 1057. — Synthèse de la théobromine, 18, 1208. — Sur les deux méthyltrichloropurines, 18, 1209. — Sur la trichloropurine, 18, 1307. — Synthèse de l'hypoxanthine, 18, 1308. — Synthèse de la xanthine, 18, 1309; — de l'adénine, 18, 1309; — de la guanine, 18, 1310.
- FISCHER (Em.) et L. ACH.** Sur l'oxydichloropurine, 18, 1306.
- FISCHER (Em.) et L. BEZSCH.** Sur les deux méthylmannosides optiquement isomériques, 18, 746.
- FISCHER (Em.) et O. BROMBERG.** Sur l'acide lyxonique, 18, 110. — Sur l'acide caféidinecarbonique, 18, 646.
- FISCHER (Em.) et H. HERBORN.** Sur l'isorhamnose, 18, 205.
- FISCHER (O.).** Préparation de phénazines, 18, 168. — Réponse au travail de R. Nietzki sur la constitution de la safranine, 18, 275.
- FISCHER (O.) et R. ALBERT.** Constitution des naphthazines, 18, 43.
- FISCHER (O.) et Ed. HEPP.** Constitution des isorosindulines, 18, 651. — Relations entre les bases azoniées et les safranines, 18, 656. — Action des dérivés chlorés du phosphore sur la rosindone et l'aposafranone, 18, 1273.
- FITTING (R.).** Migrations dans les acides non saturés. Sur les isomères de l'acide pyrocinchonique, 18, 217. — Sur la transformation d' α -oxycides non saturés en acides γ -cétoniques isomères, 18, 440.
- FLATAU (J.).** Voy. A. BISTRZYCKI.
— Voy. C. LIEBERMANN.
- FLATOW (Ph.).** Sur les cuményliminoéthères, 18, 1226.
- FLAVITSKY (F.).** Sur la nature des cryohydrates, 18, 8. — Action réciproque de l'acide acétique cristallisé et de la glace, 18, 12.
- FLAVITSKY (F.) et E. LUBARSKY.** Sur la composition des cryohydrates des sels haloïdes, 18, 7.
- FLEURENT (E.).** Action de l'acide azotique sur le cobaltocyanure de potassium, 17, 955.
- FÜRSTER (F.).** Voy. F. MYLIUS et G. SCHÖNE.
- FÜRSTER (F.) et O. SEIDEL.** Sur l'électrolyse des solutions de sulfate de cuivre, 18, 691.
- FOLIN (O.).** Sur les uréthanes, 18, 1075.
- FOLLER (A.).** Sur une méthode de dosage du fer dans le sang, destinée à la clinique, 18, 738.
- FONZES-DIACON (H.).** Sels haloïdes doubles de plomb et d'ammonium, 17, 346.
- FORCRAND (R. de).** Sur la chaleur de formation des acétylènes sodés, 17, 726.
- FORCRAND (R. de) et S. THOMAS.** Sur la formation des hydrates mixtes de l'acétylène et de quelques autres gaz, 17, 696.
- FORELLI (P.).** Falsification de l'huile de foie de morue, 18, 1247.
- FORSTER (O.).** Camphoroxime. Conversion de la camphoroxime en méthylcamphorimine et en camphénylnitramine, 18, 920.

- FORSYTH (R.). Voy. Th. W. RICHARDS.
- FORTMANN (G.). Voy. A. WEDDIGE.
- FOUQUET (L.). Sur un dissolvant qui permet de séparer la codéine de la morphine **17**, 404.
- FRANCESCONI (L.). Sur la constitution des produits d'oxydation de l'acide santonique, **18**, 589.
- FRANCHIMONT (A. P. N.). Contribution à la connaissance des nitramines aliphatiques, **17**, 752. — Sur le point de fusion des corps organiques, **17**, 1031. — Sur les nitramines aliphatiques, **17**, 1042.
- FRANCHOT (R.). Sur l'hydrogène naissant, **18**, 664.
- FRANCIS (F. E.). Les dinitrosamines de l'éthylénaniline, des éthylénoluidines et leurs dérivés, **18**, 1001.
- FRANCK (L.). Formation des sulfures métalliques par des influences mécaniques, **17**, 504.
- FRANCK (M.). Voy. F. MARDOUTIN.
- FRANCKE (Br.). Action du chlore sur le *m.o*-amidooxy-*m*-xylène et sur l'*o*-diamido-*m*-xylène, **18**, 1008. — Voy. F. BERGMANN.
- Voy. Th. ZINCKE.
- FRANKE (A.). Action de la soude alcoolique sur l'aldéhyde isobutylique, **18**, 332.
- FRANKLAND (P.) et Th. S. PRICE. Sur les dérivés amyliques secondaires des acides glycérique, diacétylglycérique et dibenzoylglycérique actifs et inactifs, **18**, 834.
- FRANKLAND (P.) et F. M. WHARTON. Isomérisie de position et activité optique. Ethers méthyliques et éthyliques des acides ortho-, méta- et para-ditoluyltartriques, **18**, 69. — Isomérisie de position et activité optique. Pouvoirs rotatoires comparés des dibenzoyl- et ditoluyltartrates, **18**, 424.
- REER (P. C.). Action du sodium sur l'éthanal, **18**, 434. — Sur la constitution de quelques hydrazones, **18**, 857, 962.
- FRENTZEL (J.). Voy. N. ZUNTZ.
- FRESENIUS (H.). Dosage de la matière grasse dans le lait, **18**, 604, 944.
- FRESENIUS (W.) et L. GRÜNHUT. Détermination de l'enduit de caramel dans le café torréfié avec du sucre et examen du café torréfié en général, **18**, 1024.
- FREUND (M.). Préparation du triazol et de ses homologues, **18**, 264. — Sur la thébaïne, **18**, 1179. — Sur l'acide β -benzoylisonicotianique, **18**, 1336.
- FREUND (M.) et C. MEINECKE. Dérivés de la thiobiazoline, **18**, 273.
- FREUND (M.) et A. SCHANDER. Sur l'aminotriazolsulfol, **18**, 270. — Sur le thio-triazol, **18**, 271.
- FREUND (M.) et H. P. SCHWARTZ. Dérivés du triazolsulfol, **18**, 267.
- FREUNDLER (P.). Sur quelques dérivés du furfurane, **17**, 419. — Sur la décomposition des pyromucates alcalinoterreux par la chaleur, **17**, 580, 609. — Sur la préparation de furfurane, **17**, 613. — Sur le carbure C^2H^2 , produit secondaire de la décomposition du pyromucate de baryum, **17**, 614. — Voy. L. ETAIX.
- FRIEDEL (Ch.). Notice sur la vie et les travaux d'Alphonse Combes, **17**, I-XXII. — Sur des matières grasses trouvées dans les tombes égyptiennes d'Abydos, **17**, 544. — Analyse d'aiguilles métalliques et d'un savon calcaire trouvés dans les fouilles d'Abydos, **17**, 1012.
- FRIEDHEIM (C.). Dosage volumétrique du molybdène et du vanadium, **18**, 675, 1300.
- FRIEDLAENDER (P.). Voy. S. BLUMENFELD.
- Voy. J. BRÜLL.
- FRIEDLAENDER (P.) et W. H. EIELBASINSKI. Rectification, **18**, 256.
- FRIEDLAENDER (P.) et R. LEWY. Sur les dérivés de la flavone, **18**, 56.
- FRIEDLAENDER (P.) et J. NEUDORFER. Sur le célocoumarane et quelques uns de ses produits de condensation, **18**, 1003.
- FRIEDLAENDER (P.) et L. C. SCHNELL. Sur quelques cétones de la série de la phloroglucine, **18**, 1266.
- FRIEDLAENDER (P.) et R. TAUBER. Sur quelques acides sulfoniques de l' α -naphtol, **18**, 1079.
- FRIEDLAENDER (S.). Voy. C. LIEBEMANN.
- FRISWELL (B. J.). Propriétés physiques du nitrobenzène, **18**, 1144.
- FRITSCH (P.). Sur les colorants de la série du bleu patenté et sur quelques dérivés de la benzylsulfone de la benzylsulfamide et de la benzylsulfonamide, **18**, 381. — Sur le dosage par voie humide du carbone et de l'azote dans les matières organiques **18**, 815.
- FRITSCH (P.). Préparation d'alcan exempt d'alcool, **18**, 1256. — Préparation de l'acide éthylsulfurique au moyen de gaz renfermant de l'éthylène, **18**, 1256.
- FROMM (E.). Voy. E. BAUMANN.
- FÜHSE (O.). Sur l'azotate de thierse cristallisé, **18**, 1027.
- FURK (R.). Voy. F. MYLIUS.

G

- GABRIEL (S.) et G. ESCHENBACH.** Sur la dibromodithylamine, **18**, 837, 872. — Sur la préparation de l'alylamine, **18**, 1035. — Sur les dérivés de l'acétophénone, **18**, 1156.
- GABRIEL (S.) et G. GIEBE.** Action du glycolle sur l'acide acétophénone- α -carbonique, **18**, 360.
- GABRIEL (S.) et baron C. DE HIRSCH.** Sur un nouveau mode de préparation des thiazolines, **18**, 262. — Sur l'iso-allylamine ou amino-1-propylène, **18**, 340.
- GABRIEL (S.) et R. STELZNER.** Sur des bases secondaires et tertiaires hydroxylées et halogénées, **18**, 138. — Sur la β -amino- α -hydrindone, **18**, 255. — Sur la base colorée (C¹⁴H¹⁴Az)² dérivée de la benzylphthalimidine, **18**, 380.
- GADAMER (J.).** Sur les graines de moutarde noire et de moutarde blanche, **18**, 1115. — Sur la sinigrine, **18**, 1344. — Sur la sinalbine, **18**, 1345. — Sur la sinapine, **18**, 1346. — Sur l'acide sinapique, **18**, 1346.
- GALLAS (M.).** Voy. E. BECKMANN et A. STOCK.
- GALLINEK (A.).** Sur le *m.* et le *p.*-amino- α -méthylbenzimidazol, **18**, 1272.
- GANDOURINE (V.).** Sur la benzanilide, **18**, 31.
- GARDNER (J. A.).** Voy. J. E. MARSH.
- GARELLI (F.).** Cryoscopie de substances ayant la même constitution que le solvant, **18**, 520. — Détermination de la constitution de la tropanine et de la granaténine par voie cryoscopique, **18**, 933, 1184. — Influence de la constitution chimique de composés organiques sur la faculté de former des solutions solides, **18**, 1235.
- GARFUNKEL (H.).** Voy. O. HINSBERG.
- GARINO.** Voy. G. AMPOLA.
- GARNIER (J.).** Sur la fluidité du nickel fondu, **17**, 841.
- GARRIGOU (F.).** La matière organique de l'eau minérale de Tulle-Haut, commune de Tilh (Haute-Garonne), **17**, 334.
- GASPARI (A. de).** Nouveaux dérivés du vérotrol, **18**, 241.
- GASSMANN (Ch.) et H. GEORGE.** Observations sur la copulation des dérivés diazoïques avec les phénols, **17**, 957.
- GATTERMANN (L.).** Réduction électrolytique des composés aromatiques nitrés, **18**, 1312, 1313, 1314. — Voy. R. E. SCHMIDT.
- GATTERMANN (L.) et J. A. KOCH.** Nouvelle synthèse des aldéhydes aromatiques, **18**, 1080.
- GATTERMANN (L.) et H. SCHULZE.** Sur la thiobenzophénone, **18**, 565. — Sur les matières colorantes azoïques dérivées des acides sulfoniques de l' α -naphtol et de l' α -naphthylamine, **18**, 719.
- GAUHE (E.).** Voy. F. KEHRMANN.
- GAUTIER (Arm.).** Leçons de chimie biologique et pathologique, **17**, 208. — Sur le rôle que jouent les matières humiques dans la fertilité des sols, **17**, 735.
- GAUTIER (Arm.) et H. HÉLIER.** Action de la lumière sur les mélanges de gaz dont elle provoque la combinaison, en particulier sur les mélanges de Cl et de H, **17**, 719. — Action de la lumière sur les mélanges de Cl et de H, **17**, 719. — Réponse aux observations de M. Berthelot, **17**, 721.
- GEIGER (H.).** Etude des feuilles de jaborandi, **18**, 1343.
- GELM (G.).** Action des constituants du cidre sur la fermentation, **18**, 1248. — Stérilisation du cidre au moyen de la formaline, **18**, 1248. — Cause d'erreur dans la détermination de l'extract sec du vin, **18**, 1280.
- GENEQUAND (P.).** Voy. A. PICTET.
- GÉNIN.** Voy. F. BORDAS.
- GENVRESSE (P.).** Sur un isomère du disulfure de diphenylène, **17**, 599.
- GEORGE (H.).** Voy. Ch. GASSMANN.
- GERBER (C.).** Etude comparée des quotients d'acides et des quotients de fermentation observés pendant la maturation des fruits, **17**, 1048. — Rôle des tannins dans les plantes et plus particulièrement dans les fruits, **17**, 1048.
- GERHARD (K.).** Alcaloïdes du lupin noir, **18**, 1118. — Alcaloïdes du lupin vivace, des graines du lupinus affinis, **18**, 1118.
- GERMANN (H.).** Sur les fruits du myroxylon Pereirae et le baume blanc du Pérou, **18**, 727.
- GERNSHEIM (A.).** Voy. B. S. BULL.
- GEUTHER (Th.).** Voy. L. KNORR.
- GIEBE (G.).** Sur l' α -méthylphthalide et l'acide α -éthylbenzoïque, **18**, 372. — Voy. S. GABRIEL.
- GIESEL (F.).** Sur la coloration artificielle des cristaux des sels halogénés des métaux alcalins sous l'action de la vapeur de potassium ou de sodium, **18**, 618. — Voy. C. LIEBERMANN.

- GIGLI (G.). Voy. U. ANTONY.
- GILL (C.). Voy. L. M. DENNIS et M. DOAN.
- GILPIN (J. E.). Action du perchlorure de phosphore sur l'aniline et sur ses sels, **18**, 1092.
- GINZBERG (A.). Sur le sobrerol, **18**, 152. — Sur la déshydratation du menthane-1.2.3-triol, **18**, 153. — Appareil pour la distillation dans le vide, **18**, 513. — Sur l'isomérisie *cis-trans* dans la série terpénique, **18**, 1277. — Contribution à l'histoire de l'hydrate de terpène et du sobrerol, **18**, 1338. — Action de l'anhydride acétique sur les alcools monocycliques tertiaires de la série terpénique, **18**, 1339.
- GIORGIS (G.). Détermination du manganèse et du chrome dans les produits sidérurgiques, **18**, 952. — Détermination du plomb dans les minéraux, **18**, 953.
- GIUSTINIANI (E.). Voy. A. PIUTTI.
- GIWARTOWSKY (R.). Voy. Ad. CLAUS.
- GLADSTONE (J. H.) et Ed. HEBBERT. Réfraction moléculaire des sels et des acides, **18**, 1188.
- GLASER (C.). Action de l'acide oxalique et de l'oxalate ammonique sur la thiorine; dosage de la thiorine, **18**, 950.
- GLAUBITZ (H.). Dérivés de la *p*-crétylchlorophosphine, **18**, 757.
- GLIMMANN (G.). Sur la résine de dammar, **18**, 508.
- GLOGAUER (R.). Acide *o*-phthalaldéhydique et bases aromatiques, **18**, 133.
- GNEHM (R.) et E. BAENZIGER. Sur la 2.5-dichlorobenzaldéhyde, **18**, 996.
- GNEHM (R.) et L. BENDA. Action des diazoïques sur la tartrazine, **18**, 650.
- GODART. Nouveau modèle de flacons bouchés à l'émeril, **17**, 435.
- GODLEWSKY (J.) et E. WAGNER. Sur un terpène provenant du dibromure de pinène, **18**, 722.
- GOLDENBERG (M.). Voy. F. KEHRMANN.
- GOLDSCHMIDT (C.). Sur quelques dérivés du pipéronal, **18**, 34. — Préparation de la phénylhydroxylamine, **18**, 41. — Action du méthanal sur l'urée, **18**, 447.
- GOLDSCHMIDT (H.). Recherches sur l'éthérification, **18**, 306.
- GOLDSCHMIDT (H.) et A. FISCHER. Carbylamines isomères, **18**, 1339.
- GOLDSCHMIDT (H.) et A. MERZ. Études dynamiques sur la formation des azoïques, **18**, 970.
- GOLDSCHMIDT (H.) et R. U. REINDERS. Vitesse de transformation des corps diazoaminés en corps aminoazoïques, **18**, 389.
- GOLDSTEIN (K.). Voy. W. WISLICENUS.
- GOMBERG (M.). Sur un nouveau genre de boules à potasse, **18**, 177. — Sur le tétraphénylméthane, **18**, 123.
- GONSET (A.). Voy. A. PICTET.
- GOOCH (F. A.). Dosage du molybdate par la méthode iodométrique, **17**, 1300.
- GOOCH (F. A.) et F. WALKER. Emploi de l'acide iodique dans le dosage des iodures, **18**, 352.
- GOODWIN (H. M.). Sur l'hydrolyse du chlorure ferrique, **18**, 1288. — Voy. A. A. NOYES.
- GORBDOFF (A. I.). Au sujet d'un mémoire de Reformatsky, **18**, 110.
- GORDON (V.). Variation avec la température de la vitesse de transport du cadmium en solution aqueuse, **18**, 1030.
- GORTER (K.). Sur les constituants de la racine de baptisia tinctoria, **17**, 1343. — Sur la pseudobaptisia, **18**, 1344.
- GOSIO (B.). Sur la cause de la toxicité des papiers peints arsénifères, **17**, 1248.
- GOULDING (E.). Voy. W. R. DUNSTON.
- GOULEVITCH (W. S.). Sur quelques combinaisons de la choline et de la névrine, **18**, 123. — Sur les leucomaines de la matière cérébrale, **17**, 124. — Sur le protagon de la matière cérébrale, **18**, 125.
- GRAEBE (C.). L'acide phthalique existe-t-il sous deux modifications? **17**, 368.
- GRAEBE (C.) et S. BLUMENFELD. Sur quelques dérivés de l'anthracène et de l'anthracène en position-4, **18**, 1001.
- GRAENTZ (P.). Voy. A. MICHAELIS.
- GRAHAM (E.). Voy. H. B. DIXON.
- GRAMONT (A. de). Observations sur les spectres des composés, **17**, 771. — Spectres de dissociation des sels fondus. Métaux alcalins : sodium, lithium, **17**, 778; potassium, **17**, 780. — Métalloïdes : chlore, **17**, 897; brome, **17**, 899; iode, **17**, 900.
- GRANDE (E.). Action de l'éther oxyéthylique sur la méthylethyléthylamine en présence de AzH_3 , **18**, 553. — Dérivé dibromé de l'éther diméthylé de la phénolphthaléine, **18**, 1258.
- GRANDVAL (Al.) et H. LAJOUX. Dosage de la morphine dans l'opium et les préparations opiacées, **17**, 573.
- GRANGER (A.). Action du phosphore sur l'or, **17**, 460. — Sur le biphosphure d'argent, **17**, 640.
- GRANGER (J. D.). Synthèse de la pipéridine et de ses homologues β - α coylés, **18**, 1103. — Découplage de la β -propylpipéridine en ses composés actifs, **18**, 1170.

GRASSI-CRISTALDI (G.). L'acide hyposanoneux et ses produits d'addition, **18**, 932. — Elimination d'oxyde de carbone dans l'éther chloralique, **18**, 935.

GRAY (G. W.). Voy. I. REMSEN.

GRAY (Th.). Les dibrométhylènes isomériques, **18**, 1193.

GRIFFIN (J. J.). Sur l'acide *m*-toluènesulfonique, **18**, 840. — Sur la décomposition des diazoïques; action du méthanol et de l'éthanol sur l'acide *p*-diao-*m*-toluènesulfonique en présence de substances variées, **18**, 834.

GRIGGI (G.). Préparation instantanée d'eau chlorée, **18**, 947.

GRIMALDI (S.). Action de l'urée sur les quinones, **18**, 933.

GRINBERG (S.). Voy. F. HABER.

GRINDLEY (H. S.) et J. L. SANINIS. Action des mercaptides sur les quinones, **18**, 963.

GRÖGER (M.). Sur la préparation du chloroplatinite de potassium, **18**, 1037.

GRÜNHUT (L.). Recherche de la dextrine impure dans le vin, **18**, 1023. — Voy. W. FRESSENIUS.

GRÜTZNER (B.). Sur le méthanal et un nouveau procédé de dosage de ce corps, **18**, 547. — Dosage des azotites et de l'acide hyposazotique, **18**, 1068.

GUARESCHI (I.). Constitution de l' α -aminoéthylidènesuccinimine et de l'acétylsuccinimine, **18**, 835. — Combinaisons cuproammoniacales nouvelles, **18**, 961.

GUCCI (P.). Décomposition du phthalide sous l'action des alcalis caustiques, **18**, 1160.

GUENTHER (A.). Voy. R. ANSCHÜTZ.

GUENET (M.). Sur l'acide *p*-xylylacétique ou diméthyl-1.4-phénylétique-2, **17**, 1043.

GUÉRIN (G.). Sur un composé organique, riche en manganèse, retiré du tissu ligneux, **17**, 939.

GUERLAIN. Voy. J. DUPONT.

GUICHARD (P.). Industrie de la distillation, **17**, 90. — Sur la réduction de l'anhydride molybdique et sur la préparation du molybdène pur, **17**, 740, 895, 902.

GULLY (E.). Voy. Fr. FIGHTER.

GUNNEL (O.). Voy. A. G. PERKIN.

GÜNTHER (W.). Voy. AD. CLAUS.

GÜNTZ (A.). Notice bibliographique sur l'ouvrage de G. Arth: Recueil de procédés de dosage pour l'analyse des combustibles, des minerais de fer, des fers, des aciers et des fontes, **17**, 575.

GÜNTZ A. et J. FÉRÉE. Sur la préparation de l'amalgame de strontium $Hg^{12}Sr$, **17**, 390.

GÜNTZ (A.) et MASSON. Sur la combustion de l'aluminium en poutre dans CO et CO₂, **17**, 209.

GUSTAVSON (G.) et F. BULATOFF. Sur la formation du cétopentaméthylène en partant du bromure de vinyltriméthylène, **18**, 1319.

GUSTAVSON (G.) et F. POPPER. Sur la constitution de la pentérythrite, **18**, 1304.

GUTHZEIT (M.). Sur un produit d'addition de l'aniline et de l'éther dicarboxylglutaconique, **18**, 1161.

GUTHZEIT (M.) et H. BOLAN. Sur une rupture de la chaîne de carbone dans l'éther dicarboxylglutaconique, **18**, 333.

GUYOT (A.). Synthèses au moyen du tétrachlorure de phtalyle fondant à 88°: étude de quelques homologues de la diphénylanthrone, **17**, 966; homologues supérieurs de la diphénylanthrone, **17**, 982. — Voy. A. HALLER.

H

HABER (F.). Sur l'oxydation par l'hydroxylamine, **18**, 9. — Théorie des réactions pyrogénées des carbures aliphatiques, **18**, 543.

HABER (F.) et S. GRINBERG. Analyse élémentaire des charbons, **18**, 1359.

HABER (F.) et H. ORCHELHAESSEER. Dosage simultané de l'éthylène et de la vapeur de benzène, **18**, 601.

HABER (F.) et A. WEDER. Sur la combustion du gaz d'éclairage au contact de surfaces refroidies, **18**, 606. — Combustion du gaz d'éclairage dans les moteurs à gaz, **18**, 938.

HADA (S.). Transformations réciproques des sels mercuriels et mercuriques, **18**, 531, 693.

HAERTEL (F.). Voy. C. PAAL.

HAESSERMANN (C.) et E. BAUER. Sur quelques dérivés de l'éther phénolique, **18**, 812.

HAGA (T.). Voy. E. DIVERS.

HAGENBACH (H.). Voy. R. NIETZKI.

HALLER (A.). Constitution des acides camphoriques et homocamphoriques, **17**, 1. — Action des aldéhydes sur le camphre sodé, **17**, 389.

HALLER (A.) et A. GUYOT. Préparation de rhodamines nitrées et amidées, **17**, 2. — Préparation et propriétés du tétraméthylaminophénylanthranol, **17**, 342. — Dérivé sulfonique de l'acide diméthylanilinobenzoylbenzoïque, **17**, 582. — Synthèses au moyen du tétrachlorure d'ortho-

- phthalyle fondant à 88°. Préparation de la diphenylanthrone, **17**, 873.
- HALLER (A.) et J. MINGUIN. Préparation de l'éther méthylique du mononitrile camphorique et de la méthylcamphorimine, **17**, 581.
- HALLER (A.) et P. TH. MULLER. Expériences ébullioscopiques relatives aux couleurs du triphénylméthane, **17**, 342.
- HALLOPEAU (L. A.) Sur les combinaisons antimoniotungstiques et sur la séparation du tungstène et de l'antimoine, **17**, 170.
- HAMBLY (F. J.). Voy. J. WALKER.
- HAMBURGER (H. J.). Sur le point de congélation du lait, **17**, 640.
- HAMMARSTEN (O.). Sur le rôle des sels de chaux solubles dans la coagulation de la fibrine, **18**, 807.
- HANES (E.). Voy. A. MAC CONNELL.
- HANKEL (M.). Voy. L. RÜGHEIMER.
- HANRIOT (M.). Sur la non-identité des lipases d'origine différente, **17**, 1050.
- HANRIOT (M.) et REYNAUD. Recherches sur les isoxazolones, **17**, 642.
- HANSEN (A. de). Sur la préparation et les propriétés du percarbonate de potassium, **18**, 825.
- HANTZSCH (H.). Sur l'isomérisie des composés $Az^2O^2H^2$, **18**, 430. — Sur les combinaisons diazoïques normales, **18**, 854. — Action du chlorure de benzyle sur les diazoïques isomériques, **18**, 854. — Sur les amides, **18**, 1025. — Constitution de la nitramide, **18**, 1025. — Sur les chlorures acides de diazonium, **18**, 1044. — Sur la transformation des nitrosodihydroxylamines en acide hypozoteux, **18**, 1318. — Sur la transposition moléculaire des chlorures de bromodiazoïques en bromures de chlorodiazoïques, **18**, 1330.
- HANTZSCH (A.) et H. BORGHANS. Action du sulfite de potassium sur les sels de nitrodiazonium, **18**, 717. — Sur les sels de bisdiazonium, **18**, 717.
- HANTZSCH (A.) et L. KAUFMANN. Recherches sur l'acide hypozoteux, **18**, 428.
- HANTZSCH (A.) et W. V. METCALF. Sur l'acide nitraminacétique, **18**, 100.
- HANTZSCH (A.) et F. M. PERKIN. Contribution à l'étude des dérivés diazoamidés, **18**, 1004. — Sur les transpositions des groupements diazoïques, **18**, 1005.
- HANTZSCH (A.) et M. SCHMIDEL. Sur les diazosulfonates et les acides diazosulfoniques libres, **18**, 716.
- HANTZSCH (A.) et O. W. SCHULTZE. Isomérisie des corps nitrés, **18**, 307.
- HANTZSCH (A.) et M. SINGER. Produits de l'action des diazoïques sur l'acide benzènesulfonique, **18**, 718. — Sur le benzyldiazobenzène, **18**, 719.
- HANGER (J.). Voy. K. AUWERS.
- HARKER (J. A.). Voy. H. B. DINE.
- HARNACK (E.). Sur l'érythropoïdine, **18**, 500.
- HARPER (C. A.). Sur quelques dérivés de l'isocoumarine, de l'isocoumar tyryle et de l'isocoumolène, **18**, 41.
- HARRIES (C.). Recherches stéréométriques dans la série pipéridique, **18**, 493, 804. — Rectification, **18**, 682.
- HARRIES (C.) et G. ESCHENBACH. Sur la 4,5-diphényloctane-2,7-dione, **18**, 128.
- HARRIES (C.) et FR. LEHMANN. Action de l'hydroxylamine sur la phosphaïne, **18**, 643.
- HARRISON (J. B.) et J. WILLIAMS. Sur la proportion de chlore et d'azote (sous forme de $Az^2O^2H^2$ et de Az^2) que contiennent certaines cultures des tropiques, **18**, 673.
- HARTLEY (W. N.). Sur la température de certaines flammes, **18**, 1.
- HARTLEY (W. N.) et H. RAMMEL. Estimation de quelques éléments rars dans les minerais et métaux communs, **18**, 984.
- HASENCLEVER (R.). Sur le développement de la fabrication de la soie et des industries accessoires qui y rattachent, au cours des vingt-cinq dernières années, **18**, 621.
- HAVENS (F. S.). Séparation de l'alumine et de la glucine, **18**, 1123.
- HAYWOOD (I. K.). Chlorures cuivrés, **18**, 825.
- HEATH (G. L.). Perfectionnements apportés au dosage colorimétrique du cuivre, **18**, 671.
- HEBERT (Ed.). Voy. J. H. GLAWTONE.
- HÉBERT (A.). Note sur la soie, **18**, 88. — La technique des rayons, **17**, 672.
- HÉBERT (A.) et F. HEIM. Recherches sur les principes actifs de quelques ardoises, **17**, 661.
- HÉBERT (A.) et G. TRUFFAUT. Chimie sur la dégénérescence du cattleya, **17**, 712.
- HECKER (B.). Sur la mésothylène phosphine et ses dérivés, **18**, 35.
- HEHNER (O.) et C. A. MITCHELL. Sur le dosage de l'acide stéarique des graisses, **18**, 735.
- HEIM (F.). Voy. A. HÉBERT.
- HEINKE (J. L.) et W. H. PERKIN. Action du β -iodopropionate d'éthyle sur le dérivé sodé de l'isopropylolate d'éthyle, **18**, 101.
- HEINZE (B.). Voy. H. DE PUGHMAN.
- HELBACH (G.). Voy. R. NIKETEL.

- HELBIG (D.).** Nouveau four électrique cylindrique, **18**, 1121.
- HELD (A.).** Nouveau procédé de préparation du chlorure de cyanogène, **17**, 209, 287.
- HÉLIER (H.).** Sur les combinaisons des gaz au-dessous des températures dites d'inflammation, **17**, 437.
- *Voy. ARM. GAUTIER.*
- HENMY (A. S.).** *Voy. S. RUHMANN.*
- HÉNOT.** Sur quelques appareils gradués, **17**, 343.
- HEMPEL (W.).** Analyse élémentaire en autoclave sous pression, **18**, 937.
- HEMPEL (W.) et W. SEZINSKI.** Pierre artificielle résistant aux alcalis, aux sulfures alcalins en fusion et à l'acide chlorhydrique, **18**, 1067.
- HENDERSON (G. G.) et J. M. BARR.** Action de certains oxydes acides sur les sels des acides-alcools, **18**, 108.
- HENDERSON (G. G.) et M. A. PARKER.** Action du bromodiphénylméthane sur l'acétylacétate d'éthyle sodé, **18**, 1143.
- HENNEBERG (W.) et B. TOLLENS.** Action du méthanal sur l'acide tartrique en prés. de HCl, **18**, 26. — Sur l'acide diméthylène-gluconique, **18**, 26. — Sur l'acide monométhylène-saccharique, **18**, 27.
- HENNICH (F.).** Dérivés de l'aminooorcine et de la méthylaminooorcine, **18**, 1016. — Modifications de la mononitroorcine, **18**, 1152.
- HENRIQUES (V.).** Sur les substances réductrices du sang, **18**, 1246.
- HENRY (L.).** Nouveaux composés triméthyléniques, **17**, 93, 1036. — Sur la monochlorhydrine d'origine allylique, **17**, 461, 1035. — Sur l'alcool nitropropylique primaire, **17**, 431, 1035. — Sur la volatilité des composés carbonés, **17**, 1031. — Sur divers alcools nitrés, **17**, 1035, 1036.
- HENRY (L.) et P. HENRY.** Sur la préparation du glycol éthylénique, **17**, 207.
- HENRY (P.).** *Voy. L. HENRY.*
- HENTSCHEL (W.).** Sur le chlorure d'azote, **18**, 1065. — Composition du chlorure d'azote, **18**, 1192.
- HEPP (Ed.).** *Voy. O. FISCHER.*
- HERBORN (H.).** *Voy. Em. FISCHER.*
- HERTY (C. H.) et H. V. BLACK.** Sur les perchlorures, perbromures et périodures alcalins, **18**, 431.
- HERZ (W.).** Sur quelques dérivés de la pipérazine, **18**, 1108.
- *Voy. A. LADENBURG.*
- HERZIG (J.).** Sur la lutéoline, **18**, 934.
- HERZIG (J.) et F. SCHIFF.** Sur la résine de gaïac, **18**, 725.
- HESSE (A.).** *Voy. G. CLAUDE.*
- HESSE (B. C.).** Sur le nitrile malonique et sur quelques-uns de ses dérivés, **18**, 210.
- HESSE (B. C.) et J. U. NEF.** Action des éthers chlorocarboniques et des iodures alcooliques sur une dissolution alcoolique du nitrile malonique en prés. d'alcool sodé, **18**, 213.
- HESSE (J.).** Sur quelques dérivés de l'acétal, **18**, 1073.
- HESSE (O.).** Sur l'hyoscine, **18**, 63. — Sur la scopalamine et l'isoscopolamine, **18**, 499. — Sur la phénylcoumaline, **18**, 503. — Sur les principes contenus dans les lichens, **18**, 1351.
- HEWITT (J. T.) et F. G. POPE.** Constitution de la fluorescéine citraconique, **18**, 652. — Sur les combinaisons de l'acide chlorhydrique avec les azophénols, **18**, 1167. — Condensation du chloral avec la résorcine, **18**, 1212.
- HEYCOCK (C. T.) et F. H. NEVILLE.** Le point de solidification des alliages de zinc, **18**, 982.
- HIBBS (J. G.).** Sur les poids atomiques de l'azote et de l'arsenic, **18**, 613.
- HILDEBRAND (K.).** Sur la résine des acaroidées, **18**, 728.
- HILL (H. B.) et E. T. ALLEN.** Sur quelques dérivés de l'aldéhyde bromomalcique et de l'aldéhyde chloromalcique, **18**, 1131.
- HILLYER (H. W.).** Sur les alcoolates d'aluminium, **18**, 1131.
- HILLYER (H. W.) et O. E. CROOKER.** Sur l'éthylate d'aluminium, **18**, 545.
- HINDERMANN (E.).** *Voy. E. BAMBERGER.*
- HINDS (J. I. D.).** Méthode photométrique pour la détermination quantitative de la chaux et de l'acide sulfurique, **18**, 541.
- HINSBERG (O.).** Sur quelques dérivés de la quinoxaline, **18**, 433.
- HINSBERG (O.) et H. GARFUNKEL.** Sur les azines hydrogénées, **18**, 478.
- HINTZ (S.) et H. WEBER.** Dosage de la thorine dans la thorite, **18**, 950.
- HIRSCH (B.).** Etude des chlorures de diazoïques chlorés et bromés, **18**, 1044.
- HIRSCH (Baron C. de).** *Voy. S. GABRIEL.*
- HIRTZ (H.) et V. MEYER.** Sur l'oxydation lente de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, **18**, 319.
- HONES (Fr.).** Action du chlore sur l'odiamidopseudocumène, **18**, 1009.
- HODURECK (O.).** Sur la constitution de la bromophénacétine, **18**, 714.
- HÖFELIN (H.).** *Voy. Ad. CLAUS.*

- HEHNEL (M.). Sur la convolvuline, **18**, 725.
- HOFACKER (E.). Voy. E. A. KEHRER.
- HOFF (E.). Sur l'acide *p*-diazotoluénique, **18**, 1048.
- HOFF (J. H. van't) et H. M. DAWSON. L'abaissement du point de congélation du chlorure de magnésium déterminé par l'addition de substances étrangères, **18**, 948.
- HOFFA (E.). Voy. W. TRAUBE.
- HOFFMANN (K. A.) Sur le nitroprussiate de sodium, **18**, 323. — Ferri-sels alcalins de l'acide sulfureux, **18**, 827. — Une nouvelle classe de combinaisons ammoniométalliques, **18**, 828.
- HOFFMANN (K. A.) et E. C. MARBURG. Combinaisons de l'hydrazine avec les sels de mercure, **18**, 1220.
- HOFFMANN (K. A.) et W. O. RABE. Réaction des mercaptides sur les iodures alcooliques, **18**, 831.
- HOITSEMA (C.). De l'équilibre dans le système HgO , SO_2 , H_2O , **18**, 430. — Remarques sur le point final de la titration de l'argent d'après la méthode de Gay-Lussac, **18**, 673. — Contribution à l'étude des explosions, **18**, 1231.
- HOLDE (H.). Coefficient de l'iode pour le beurre de cacao, **18**, 1023.
- HOLLAND (H.). Etude cristallographique de l'azotite mercurieux monohydraté, **18**, 950.
- HOLLARD (A.). Analyse du cuivre industriel par voie électrolytique; dosages de l'arsenic, de l'antimoine, du soufre et des métaux étrangers, **17**, 327. — Analyse des bronzes et des laitons par voie électrolytique, **17**, 886.
- HOLLEMAN (A. F.). Sur les acides hydroxamiques nitrosubstitués, **17**, 1043. — Sur les acides nitro- et diméthylnitrobarbituriques, **17**, 1043.
- HOOKE (S. C.). Constitution du lapachol et de ses dérivés. Structure de la chaîne amylienne, **18**, 172. — Lomatol (ou hydroxylolapachol), **18**, 175.
- HOOTEN (W. van der). Sur quelques dérivés de la théobromine, **18**, 1311.
- HONKACZEWSKI (J.). Sur la xanthine et la guanine cristallisées, **18**, 1245.
- HOWARD (W.). Présence et recherche de l'iode dans les cheveux, **18**, 1244.
- HOWARD (C. C.). Sur l'acide *p*-amidophénoxyacétique et ses dérivés, **18**, 711, 1214.
- HOWE (J. L.). Contribution à l'étude des ruthénocyanures, **18**, 201.
- HOWE (J. L.) et P. S. MERTENS. Remarques sur la méthode de Bénédict pour caractériser l'arsenic et l'antimoine, **18**, 192.
- HUDSON (Ed. J.). Voy. Ch. F. MABERY.
- HUGHES (F.). Voy. Th. DYMOND.
- HULETT (G. A.). Sur la purification de l'eau par la distillation, **18**, 1300.
- HUMMEL (J. J.). Voy. A. G. PERREN.
- HUMNICKI (V.). Voy. St. BONDIYER.
- HUMPHREYS (W. J.). Dissolution et diffusion de certains métaux et certains alliages dans le mercure, **18**, 525.
- HUNTER (J. R.). Voy. I. REBER.
- HUPPERT. Sur la détermination des bases xanthiques dans l'urine, d'après Krüger et Wolff, **18**, 839. — Sur un cas d'albumosurie, **18**, 94.
- HUSMANN (A.). Voy. W. KROGER.
- HUTH (P.). Voy. H. EMMANN.
- HYDE (F. S.). Sur la préparation du nitroprussiate de sodium, **18**, 73. — Sur une réaction de la quinine, **18**, 1112.
- I
- IGNOTOS. Lucium, un nouvel élément breveté, **18**, 341. — Simplification de la méthode de Schweitzer-Lamwitz pour la détermination de potasse, **18**, 952. — Sur quelques synthèses de dérivés pyridiques sur la réaction de Hantzsch, **18**, 972. — Action de l'acide azoteux sur l'oxime camphorique, **18**, 101. — Contribution à l'étude des vins du Midi et des vins doux, **18**, 1023. — Dépression moléculaire d'un mélange de deux corps en électrolytes dissous dans l'eau, **18**, 1187. — Statistique des vins d'Allemagne pour 1894, **18**, 128.
- ILEK (R.). Sur l'action catalytique de l'acide azoteux et sur le point de l'acide azotique, **18**, 80. — Sur la formation d'ammoniaque de l'électrolyse de l'acide azotique, **18**, 80.
- IMBERT (H.) et G. BELLEGOUE. Action du chromate de strontium sur chlorure mercurique, **17**, 171.
- INGEN (D. A. van). Voy. G. C. SPAN.
- IPATIEFF (W.). Constitution et synthèse de l'isoprène, **18**, 631, 102.
- IPATIEFF (W.) et N. WEITOLF. Constitution de l'isoprène, **18**, 630.
- ITTNER (M. H.). Voy. Ch. L. JACOB.

JACKSON (C. L.) et **M. H. ITTNER**. Sur le *p*-bromo-*m*-dinitrotoluène et quelques-uns de ses dérivés, **18**, 553. — Sur l'acide *p*-bromo-*m*-dinitrobenzoïque, **18**, 556. — Sur les combinaisons colorées que forme l'éthylate de sodium avec certains dérivés nitrés de la série aromatique, **18**, 841.

JACKSON (C. L.) et **H. A. TORREY**. Sur l'oxyde du dibenzoate de dichlorodiméthoxybenzène, **18**, 707.

JACKSON (P. G.). Voy. **J. J. SUDBOURGH** et **L. L. LOYD**.

JACOBSON (P.), **M. JAENICKE** et **FR. MEYER**. Sur la réduction des combinaisons azoïques, **18**, 389.

JACQUEMIN (G.). Développement de principes aromatiques par fermentation alcoolique en présence de certaines feuilles, **17**, 816.

JAENICKE (M.). Voy. **P. JACOBSON** et **FR. MEYER**.

JAFFE (M.). Sur deux oxysantonines et sur leur formation dans l'organisme animal à la suite de l'ingestion de santonine, **18**, 932. — Sur les matériaux de l'urine précipitables par la phénylhydrazine, **18**, 942.

JAHNS (E.). Sur la présence de la stachydrine dans les feuilles du *citrus vulgaris*, **18**, 497.

JAKOVLEFF et **BELTZOF**. Sur les cétones tétraméthyléniques, **18**, 1265.

JAKOWKINE (A. A.). Sur la dissociation des sels halogénés en solution aqueuse, **18**, 661. — Relations entre la loi des masses actives et la pression osmotique, **18**, 819. — Sur la dissociation de l'hydrate de chlore en solution aqueuse à zéro, **18**, 1064.

JANDRIER. Voy. **BARBET**.

JAPP (F. R.). Condensation supposée du benzile avec l'éthanol, **18**, 1321.

JAPP (F. R.) et **D. LANDER**. Réduction de l'acide désylénacétique et constitution de l'acide pyroamarique de Zinine, **18**, 694. — Synthèse d'anneaux pentacarbonnés : anhydrazetone-benzyle et ses homologues, **18**, 700; condensation du benzyle avec l'acide acétonedicarboxylique, **18**, 701; — avec l'acide lévulique, **18**, 702.

JAROSHENKO (A.). Sur une réaction nouvelle pour différencier les alcools primaires, secondaires et tertiaires, **18**, 967.

JARRY (R.). Sur les chlorures d'argent ammoniacaux, **17**, 494. — Combinaison de AgCl et de monométhylamine, **17**, 726.

JAY (H.). Sur le dosage de la crème de tartre dans les vins, **17**, 626.

JEDERMANN (M.). Les méthodes pour l'essai de l'essence de rose, **18**, 1022.

JEFFREYS (E.). Sur la préparation des amines supérieures de la série grasse et sur la pentadécylamine, **18**, 836.

JENKINS (H.) et **E. SMITH**. Réactions entre le plomb et les oxydes du soufre, **18**, 983.

JERDAN (D. J.). Nouvelle synthèse de la phloroglucine, **18**, 1151. — Voy. **W. A. BONE**.

JOCICZ (J.). Synthèse du trichlorométhylisopropylcarbinol et sa métamorphose sous l'influence de la potasse, **18**, 865.

JOHANNSEN (Fr.). Voy. **FR. KUNKELL**.

JOLLES (A.). Dosage du fer dans l'urine, **18**, 696, 1355. — Sur la présence et la recherche de la nucléohistone dans l'urine, **18**, 813. — Réaction sensible pour reconnaître l'albumine dans l'urine, **18**, 944. — Nouvel uréomètre pour de petites quantités d'urine, **18**, 1023.

JONES (H. C.). Appareil simple pour la détermination des points d'ébullition, **18**, 1185.

JONES (H. C.) et **E. MACKAY**. Contribution à l'étude des solutions aqueuses d'alun, **18**, 668.

JORISSEN (W. P.). Sur les réactions qui ont lieu lors de la fixation d'oxygène sur la triéthylphosphine, **18**, 230. — Sur la manière dont l'oxygène est rendu actif, **18**, 1192.

JOVITSCHITSCH (M. Z.). Voy. **S. M. LOSANITSCH**.

JOWETT (H. A. D.). Etude des alcaloïdes de l'aconit. Sur l'atisine, alcaloïde de l'aconitum hétérophylum, **18**, 245. — Nouveaux sels d'or d'hyscine, d'hyscamine et d'atropine, **18**, 1175.

JUGILEWITSCH (A.). Voy. **R. MEYER**.

JUST (A.). Sur l'acide β -toluylpicolique et la β -crésylpyridylcétone, **18**, 1336.

K

KARLOUKOFF (Iw.). Voy. **W. LOUGUINE**.

KAHAN (M.). Sur l'amino-2-méthyl-2-pentanol-1, **18**, 1074.

- KAHLENBERG (L.) et O. SCHREINER. Sur l'acide borique et ses sels, **18**, 825.
- KALKOW (F.). Voy. D. VORLAENDER.
- KALLEN (J.). Voy. J. BREDT.
- KARLSLATE (W. J.). Voy. I. REMSEN.
- KASTLE (J. H.). Analogies des sels de calcium, strontium et baryum, **18**, 828.
- KASTLE (J. H.) et W. A. BEATTY. Influence de la lumière sur la séparation du brome et de l'iode dans les bromures et les iodures organiques, **18**, 677.
- KAUFMANN (L.). Voy. A. HANTZSCH.
- KAUFMANN (V.). Sur un analogue de l'indigo dans la série de l'indène, le diptalyléthène, **18**, 708.
- KAY (S. A.). Voy. J. WALKER.
- KEBLER (L. F.). Perfectionnement apporté à la méthode de Squibb pour le dosage de l'acétone, **18**, 1357.
- KEHRER (E. A.) et E. HOFACKER. Sur l'acide dilévulique normal [5,7-décanedionedioïque], **18**, 711.
- KEHRMANN (F.). Transformation de la phénosafranine et de la rosinduline en bases azoniées, **18**, 393.
- KEHRMANN (F.) et E. BAUER. Action du sulfure de sodium sur le nitrochlorobenzène-1,4, **18**, 345.
- KEHRMANN (F.) et G. BETSCH. Sur la 1,4-diaminoquinone, **18**, 1269.
- KEHRMANN (F.) et H. BÜRGIN. Synthèse de l'aposafranone, **18**, 274. — Sur un chlorure d'azonium isomère avec le chlorhydrate de diphenylfluorindine, **18**, 278.
- KEHRMANN (F.) et E. GAUHE. Sur quelques dérivés nitrés et aminés de la phénolnaphthoxazone, **18**, 1271.
- KEHRMANN (F.) et M. GOLDENBERG. Sur les azoquinones, **18**, 1270.
- KEHRMANN (F.) et W. SCHAPOSCHNIKOFF. Bases azoniées de l'aposafranine, de la rosinduline et de leurs isomères, **18**, 855. — Transformation du phénylphénazonium en phénosafranine, **18**, 1222.
- KRISER (K.). Sur le thioxène du goudron, **18**, 29.
- KELLER (E.). Distribution des impuretés dans le cuivre fondu, **18**, 985.
- KELLEY (J.) et E. F. SMITH. Action des vapeurs acides sur les sulfures métalliques, **18**, 617.
- KENRICK (Fr. B.). Différences de potentiel entre gaz et liquides, **18**, 610. — Sur la racémisation du malate acide d'ammonium, **18**, 1070.
- KERN (S.). Désoxydation par le phosphore des alliages fondus de cuivre, **18**, 1300.
- KERP (W.). Sur la transformation des azotiles en cyanures, **18**, 829. — Sur les imides et les acides amides substitués dérivant de l'acide diméthylsuccinique dissymétrique, **18**, 834.
- KERP (W.) et K. UNGER. Sur quelques amides substitués de l'acide oxalique, **18**, 697. — Sur la mioxamazide, **18**, 835.
- KHARITSCHKOFF (K. V.). Sur le dosage de la paraffine dans le naphthalène, **18**, 302. — Fourniture à pairs pour l'analyse élémentaire, **18**, 51. — Sur la chimie de la formation du naphthalène, **18**, 1359.
- KHLOPINE (Gr.). Sur le dosage du phénol dans les savons, **18**, 604.
- KIEFER (H. E.). Voy. W. B. SUGAR.
- KIELBASINSKI (W. H.). Voy. P. F. LAENDER.
- KIJNER (N.). Sur la structure de l'hexahydrobenzène, **18**, 993.
- KILIANI (H.) et J. SCHAEFER. Sur quercite, **18**, 235.
- KIPPENBERG (H.). Sur quelques amides aromatiques et leurs dérivés, **18**, 1040. — Contribution à l'étude des phénopentiazols, **18**, 1097.
- KIPPENBERG (C.). Dosage de l'azote dans la pyridine, **18**, 607.
- KIPPING (Fr. St.). Voy. A. LAPWORTH.
- KIPPING (Fr. St.). Voy. C. REVIS.
- KIPPING (Fr. St.) et W. J. PARR. Sur le cémisme et pseudocémisme, **18**, 1125. — Inversion optique du camphre, **18**, 1181. — Dérivés de l'acide camphorique, **18**, 1341.
- KIRPAL (A.). Réduction des dérivés nitrés aromatiques, **18**, 1145.
- KISSEL (J.). Action des éthers azotés sur l'acide chlorhydrique en présence de l'alcool, **18**, 546.
- KITTELBERGER (A. S.). Voy. C. MABERY.
- KJELLIN (C.). Sur les hydroxylamines β -substituées, **18**, 1219. — Action du brome sur les β -benzylhydroxylamines et constitution des bis-trosobenzyles, **18**, 1220. — Sur les phénomènes d'isomérisation qui se présentent lorsqu'on fait agir les sels de diazonium sur l'acide acétylacétique, **18**, 1222.
- KJELLIN (C.) et K. G. KUTLER. Sur la β -o-nitrosobenzylhydroxylamine, **18**, 705. — Sur la nouvelle synthèse des bis-nitrosobenzyles, **18**, 1210.
- KLEIN (A.). Voy. A. WERNER.
- KLEINE (F. K.). Sur les transformations de la formamide au cours d'échanges nutritifs, **18**, 733.
- KLIMENKO (B.). Voy. E. KLIMENKO.
- KLIMENKO (E.) et B. KLIMENKO. Réaction de l'acide hypochloreux avec l'iodure de potassium, **18**, 85.

- KLINGER (H.)** et C. LONNES. Sur la diphényldiphénylène et la tétraphénylène-pinacolone, **18**, 130. — Ether du benzhydrol et benzopinacolones, **18**, 132.
- KLOSS (T.)**. Dédoublément des acides alcoylphénylacylcyanaétiques par les alcalis, **17**, 341. — Sur quelques nouveaux acides γ -cétoniques, **17**, 408. — Sur la préparation de l'acide benzoylpropionique, **17**, 582.
- KNAPP (Th.)**. Voy. R. NIETZKI.
- KNIFFEN (F.)**. Voy. W. P. BRADLEY.
- KNIGHT (N.)**. Sur la constitution de la benzanilide, **18**, 681.
- KNOBLAUCH (O.)**. Sur la vitesse de formation et de décomposition des éthers, **18**, 818.
- KNOETZSCH (A.)**. Voy. D. VORLAENDER.
- KNORR (L.)**. Etudes sur la tautomérisie. Isoméries dans les éthers diacylsucciniques, **18**, 417. — Recherches sur l'antipyrine. Action des éthers haloïdiques, **18**, 471. — Sur l'aminoéthanol [ou éthanolamine-1.2], **18**, 957. — Sur la diéthanolamine, **18**, 957. — Sur la triéthanolamine, **18**, 958. — Fixation de l'iode de méthyle sur la nitrosodiméthylaniline, **18**, 967; — sur la méthylquinaldone, **18**, 972. — Action des iodures alcooliques sur les éthers oxygénés du carbostyryle et de l' α -oxy- γ -lépidine, **18**, 973. — Une rectification, **18**, 1075.
- KNORR (L.)** et ED. FERTIG. Action de l'iode de méthyle sur la phényl- α -méthoxy- γ -quinoléine, **18**, 973.
- KNORR (L.)** et TH. GEUTHER. Sur la réduction de la nitroso-antipyrine, **18**, 474.
- KNORR (L.)** et P. RABE. Sur un produit d'addition du chlorure de benzoyle à l'antipyrine, **18**, 473. — Sur un produit d'addition de la méthylquinaldone avec le chlorure de benzoyle, **18**, 973.
- KNORR (L.)** et J. SCHMIDT. Sur les acides diacétosucciniques isomères, **18**, 420.
- KNORR (L.)** et FR. STOLZ. Sur la 1-aminoantipyrine, **18**, 474.
- KNOX (J. W. T.)** et A. B. PRESCOTT. Sur les dérivés de la caféine qui sont contenus dans la noix de Kola, **18**, 681.
- KOCH (J.-A.)**. Voy. L. GATTERMANN.
- KÖNIGS (W.)**. Sur les acides lipoïque et hexahydrocinchoméronique, **18**, 1182. — Sur quelques dérivés du méroquinène et de l'acide cincholéponique, **18**, 1183.
- KÖNIGS (W.)** et A. HUSMANN. Sur la transformation de la cinchonine en cinchonidine, **18**, 495.
- KÖNIGS (W.)** et F. WOLFF. Sur les produits de réduction des acides cinchoméronique et apophyllénique, **18**, 495.
- KÖRNER (E.)** et A. MENOZZI. Action de la diméthylamine sur les éthers diéthyliques des acides fumarique et maléique, **18**, 215.
- KÖRPPEN (G.)**. Voy. H. ECKENROTH.
- KÖTHNER (P.)**. Voy. H. ERDMANN.
- KÖTSCHET (J.)**. Voy. P. MONNET.
- KOHN (L.)**. Condensation de l'aldéhyde isovalérique, **18**, 1133.
- KOLOKOLOF (M.)**. Sur l'oxydation du méthyliso-eugénol, **18**, 706.
- KOMPFA (G.)**. Essais de synthèse de l'acide camphorinique et de ses dérivés, **18**, 112.
- KONDAKOFF (Iw.)**. Sur la polymérisation des carbures éthyliques, **18**, 95, 626, 628. — A propos de la préparation du tétraméthyléthylène par les procédés de Baeyer et Thiele, **18**, 329, 1302. — Sur l'essence des feuilles de bucco, **18**, 930, 935, 1347.
- KONINGH (L. de)**. Dosage de l'acide borique dans les aliments, **18**, 674.
- KONOWALOFF (M.)**. Action nitrante de l'acide azotique sur les carbures saturés et leurs dérivés, **18**, 97. — Action des acides sur les sels des combinaisons nitrées, **18**, 126.
- KONOWALOFF (M.)** et W. MARKOWNIKOFF. Sur le méthylpentaméthylène synthétique, **18**, 95.
- KONOWALOFF (M.)** et A. TCHITCHKINE. Sur la nitration des combinaisons nitrées, **18**, 127.
- KOSSEL (A.)**. Remarques sur un mémoire de Thudichum relatif à la phrénosine, **18**, 511.
- KOSTANECKI (St. de)**. Sur la 3'.4'-dioxylbenzylidénindanédione [ou 3'.4'-dioxylbenzylidénedicétohydrindène], **18**, 1091.
- KOSTANECKI (St. de)** et L. LACZKOWSKI. Monoxybenzalindanediones, **18**, 1320.
- KOSTANECKI (St. de)** et L. PODRAJANSKY. Action du furfuol sur l'acétophénone, **18**, 351.
- KOURILOFF (B.)**. Sur le dosage volumétrique des mélanges d'éthanol et d'acétate d'éthyle, **18**, 939.
- KOUZNETZOFF (P.)**. Sur les hydrates du bromure de manganèse, **18**, 1250.
- KOWALSKI (M.)** et St. DE NIEMEN-TOWSKI. Sur les amines des acides anthraniliques, **18**, 1039.
- KRAMERS (J.)**. Dérivés monométhylé et diméthylé de la décanedione-2.4, **17**, 1038.
- KRAPIWINE (S.)**. Voy. N. ZELINSKY.

- LAUENSTEIN (O.). Voy. R. F. WEINLAND.
- LAUTH (Ch.). Sur les amidines amidées, **17**, 618, 733.
- LE BEL (J. A.). Sur la matière colorante de la sulfuraire rouge appelée monas okenii, **17**, 1011.
- LEBEN (J. A.). Sur la phénylcoumarine, **18**, 501.
- LECCO (M.). Un brûleur Bunsen avec support pour les tubes, **18**, 945.
- LE CHATELIER (H.). Notice sur l'ouvrage de W. D. Bancroft intitulé : *La loi des phases*, **17**, 576. — Sur le borate de lithine, **17**, 585. — Sur la dissociation du minium, **17**, 791. — Sur les impuretés du carbure de calcium commercial, **17**, 793.
- LEDUC (A.). Sur les densités de l'azote, de l'oxygène et de l'argon et sur la composition de l'air atmosphérique, **17**, 155. — Sur les poids atomiques de l'azote, du chlore et de l'argent, **17**, 928. — Densité de quelques gaz faciles à liquéfier, **17**, 1004.
- LEEUVEN (J. D. van). Dédoulement du sel de Seignette et du dérivé ammonié correspondant, **18**, 1071.
- LEFÈVRE (L.). Sur la réaction de Schiff appliquée à la fuchsine acide, **17**, 535.
- LÉGER (E.). Action de l'hypobromite de sodium en excès sur certains phénols, **17**, 466. — Réaction permettant de distinguer facilement le naphtol- α du naphtol- β , **17**, 546. — Sur les aloïnes, **17**, 847.
- LEHMANN (Ed.). Recherches sur le periploca graeca, **18**, 1119.
- LEHMANN (Fr.). Voy. C. HARRIES.
- LEHMUHL (J. N.). Synthèse de la 3-isopropylisoquinoléine et de la 3-butylisoquinoléine, **18**, 1104.
- LEMAIRE (Cl.). Voy. H. LESCŒUR.
- LÉMAL (L.). Recherches sur la coloration des verres par la pénétration directe des métaux ou sels métalliques, **17**, 1052.
- LEMOINE (G.). Transformation réversible du styrolène en métastyrolène sous l'influence de la chaleur, **17**, 956. — Recherches sur les solutions salines. Chlorure de lithium, **17**, 1004.
- LEONARDI (G.). Voy. G. ODDO.
- LEPEL (baron V. de). Sur l'oxydation de l'azote par l'intincelle et l'arc électrique, **18**, 1026. — Voy. R. STÖRMER.
- LEPLEY-HARDIN (W.). Sur la détermination des poids atomiques de l'argent, du mercure et du cadmium par la méthode électrolytique, **18**, 180.
- LEROUY-PARKER (G.). Etat de nos connaissances actuelles sur l'argon, **18**, 666.
- LESCŒUR (H.). Sur l'hydrate formé par le carbonate de potassium et sur sa dissociation, **17**, 18. — La neutralité des sels et les indicateurs colorés, **17**, 23. — Sur le dosage alcalimétrique des métaux, **17**, 26, 30, 38, 41, 49, 119, 126, 132, 140, 706. — Dosage volumétrique du mercure, **17**, 706.
- LESCŒUR (H.) et DELSAUX. Dosage volumétrique du plomb, **17**, 49; — du cuivre, **17**, 132.
- LESCŒUR (H.) et DEMOULIN. Dosage volumétrique de l'argent, **17**, 140.
- LESCŒUR (H.) et Cl. LEMAIRE. Sur le dosage volumétrique du zinc, **17**, 41.
- LESER (G.). Sur la préparation d'une méthylhepténone synthétique, **17**, 108. — Voy. Ph. BARBIER.
- LÉVY (A.) et F. MARBOUTIN. Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau de mer, **17**, 624.
- LEVY (L.) et R. WOLFFENSTEIN. Sur les copellidins stéréo-isomériques, **18**, 55.
- LEWSCHINSKI (M.). Sur la *p*-éthylphénylchlorophosphine et ses dérivés, **18**, 762.
- LEYS (A.). Sur le dosage du sucre interverti, **17**, 235.
- LIDOFF (A.). Sur la composition du sable naptueux gris, **18**, 542. — Sur la réduction des graisses nitrées, **18**, 1024. — Sur la quantité d'azote contenue dans le suint, **18**, 1024.
- LIEBERMANN (C.). Sur les dérivés de l'isonarcoline, **18**, 415. — Tautomérisation des acides α -aldéhydiques, **18**, 647, 1067.
- LIEBERMANN (C.) et G. CYRULSKI. Sur la cuskhygrine, **18**, 493.
- LIEBERMANN (C.) et J. FLATAU. Matières colorantes dérivées de la cêrulignone, **18**, 933.
- LIEBERMANN (C.) et S. FRIEDLAENDER. Contribution à l'histoire de la garance naturelle, **18**, 653.
- LIEBERMANN (C.) et F. GIESEL. Sur l'hydrate de cuskhygrine, **18**, 1182.
- LIEBERMANN (C.) et H. VOSWINCKEL. Sur la matière colorante de la cochenille, **18**, 934, 1352.
- LIFSCHÜTZ (J.). Voy. L. DARMSTAEDTER.
- LIMPRICT (H.). Sur l'éthylènedinitrophényldisulfone, **18**, 769.
- LINDER (E.). Voy. H. PIETON.
- LINET (L.). Sur le dosage de la chaux, de l'alumine et du fer dans les phosphates minéraux, **17**, 1055.

- LINEBARGER (C. E.). Sur les constantes diélectriques de mélanges de liquides, **18**, 609.
- LING (A. R.) et J. L. BAKER. Action de la diastase sur l'amidon, **18**, 1354.
- LINTON (M.). Fabrication industrielle de l'oxygène, **18**, 979.
- LIPP (A.). Analyse de l'eau d'une nouvelle source, **18**, 696. — Synthèse de dérivés pyridiques tétra-hydrogénés et leur transformation en dérivés de la pipéridine, **18**, 802.
- LIPPMANN (E. O. de). Sur les matériaux azotés du jus de betterave, **18**, 600.
- LIPPMANN (Ed.) et C. REGENSDORFER. Action de l'éthylamine sur la dichloreéthylamine, **18**, 1204.
- LITTLETON (F. T.). Conditions qui influent sur le dosage volumétrique de l'amidon au moyen d'une solution d'iode, **18**, 307.
- LIVACHE (Ach.). Rôle du manganèse dans certaines oxydations, **17**, 845.
- LIVERSIDGE (A.). Présence de l'or dans les dépôts salins, **18**, 950.
- LOBBY DE BRUYN (C. A.) et W. A. van EKENSTEIN. Action des alcalis sur les sucres, **17**, 1039, 1040, 1041. — Action de l'eau bouillante sur le fructose, **17**, 1042.
- LOEB (W.). Action du sodium sur le nitrobenzène, **18**, 1144.
- LOEW (E.). Essai de représentation graphique du système périodique des éléments, **18**, 1057.
- LOEW (O.). Action physiologique de l'acide aminosulfonique, **18**, 654.
- LOEWENHERZ (R.). Influence de l'éthanol sur la dissociation électrolytique de l'eau, **18**, 666.
- LOEWY (R.). Sur la trioxycétophénone, **18**, 1082. — Voy. P. FRIEDLAENDER.
- LONG (J. H.). Sur la vitesse de réduction de l'un de fer par le sucre, **18**, 1195.
- LONGI (A.). Action de l'acide chromique sur l'acide hyposulfureux, **18**, 826.
- LONGI (A.) et L. BONAVIA. Détermination volumétrique du plomb, **18**, 203.
- LONGI (A.) et S. CAMILLA. Détermination du manganèse, **18**, 952.
- LONGI (A.) et G. MAZZOLINO. Sur la prétendue combinaison du cyanoforme avec l'iodure mercurique, **18**, 228.
- LONNES (G.) Voy. H. KLINGER.
- LONNES (F.). Voy. F. RICHARZ.
- LORENZ (R.). Méthode générale de préparation électrochimique des hydrates métalliques, **18**, 319; — des sulfures métalliques, **18**, 321. — Préparation électrochimique de permanganate de potassium, **18**, 321; — du bichromate de potassium, **18**, 322.
- LOSANITSCH (S. M.) et M. Z. JAVITS CHITSCH. Electrolyse des sels et de bases en présence d'ammoniaque, **18**, 2. — Sur quelques synthèses chimiques effectuées au moyen de décharges obscures, **18**, 600.
- LOSSEN (W.) et W. RIEMENHART. De composition des acides dibromés succiniques par l'eau, **18**, 437.
- LOTTI (A.). Voy. A. MIGLIATI.
- LOUGUININE (W.) et W. KARLUKOW. Sur la chaleur dégagée dans la fixation du brome sur quelques substances non saturées, **17**, 70.
- LOVEN (J. M.). Constantes d'affaiblissement de quelques acides organiques, **18**, 100. — Sur la phényléthylamine, **18**, 257. — Sur les coefficients de températures des forces électromotrices de quelques piles, **18**, 82. — Sur la théorie des piles à liquides, **18**, 1285. — Sur l'acide thioldilactique, **18**, 1301.
- LOVISATO (D.). Sur quelques minéraux du « Su Porru » en Sardaigne, **18**, 1130. — Heulandite barytique de Pula (Sardaigne), **18**, 1130.
- LOWITSCH (L.) Voy. C. PAAL.
- LOYD (L. L.). Voy. J. J. SUDANOV et P. G. JACKSON.
- LOYER (H.). Synthèse de l'alumine cristallisée par l'action du chlorure sur un aluminat alcalin, **17**, 338, 345, 387.
- LUBARSKY (E.) Voy. F. FLAVITSKY.
- LUBBERGER (H.) Voy. A. EDINGER.
- LUCAS (A.). Sur le mésitylène préparé au moyen de l'acétone, **18**, 344.
- LUCAS (M.). Les méthodes de dosage du phosphore et du soufre dans le fer, l'acier et la fonte, **17**, 144. — Application de la méthode de dosage colorimétrique du plomb au dosage du soufre dans le fer, l'acier et la fonte, **17**, 150.
- LUCCHESI (A.). Voy. U. ANTONI.
- LUCKER (E.) Voy. O. DOERNER.
- LUDWIG (E.). Sur la graise de kystes dermoïdes de l'ovaire, **18**, 1239.
- LUMSDEN (J.). Voy. J. WALKER.
- LUTHER (A.). Force électromotrice d'équilibre de partage, **18**, 810.
- LÜTIENS (J.). Sur les propriétés chimiques et sur l'oxydation de l'acide tétra-iodotétraphénique et sur l'acide triiododiaminobenzoïque, **18**, 371.
- LUTTER (Ed.). Sur les bases m-aires benzylques, **18**, 908.

M

- MAABS (E.)** et **R. WOLFFENSTEIN**. Action de l'eau oxygénée sur la tétrahydroquinoléine et sur la tétrahydro-isoquinoléine, **18**, 1335.
- MABERY (Ch. F.)** et **Ed. J. HUDSON**. Sur les butanes et les octanes renfermés dans le pétrole américain, **18**, 954.
- MABERY (Ch. F.)** et **A. S. KITTEBERGER**. Recherches sur le pétrole américain, **18**, 1360.
- MAC-CONNELL (A.)** et **E. HANES**. Bioxyde de cobalt, **18**, 983.
- MAC-COY (H. N.)**. Action du chlorure d'aluminium sur les chlorhydrates de carbodiphénylimide, **18**, 1037, 1105. — Synthèse de dérivés de l'anilidoquinazoline, **18**, 1105.
- MAC-FARLAND (B. W.)**. Voy. **H. L. WHEELER**.
- MACKAY (E.)**. Voy. **H. C. JONES**.
- MAC-KEE (S. R.)**. Voy. **I. REMSEN**.
- MACLAURIN (J. S.)**. Sulfures doubles d'or et d'autres métaux ou action du soufre au rouge sur les alliages d'or, **18**, 199. — Sur les poids relatifs d'or et d'argent dissous par les solutions de cyanure de potassium agissant sur des alliages de ces deux métaux, **18**, 200.
- MAC-LEOD (H.)**. Sur le dégagement de chlore dans la calcination d'un mélange de chlorate de potassium et de bioxyde de manganèse, **18**, 189.
- MAGNANINI (G.)**. Sur la coloration des ions, **18**, 67.
- MAGNANINI (G.)** et **G. MALAGNINI**. Conductibilité thermique des vapeurs d'acide hypoazotique, **18**, 1190.
- MAHLA (F.)** et **F. TIEMANN**. Préparation des acides terpéniques et térébique, **18**, 337. — Sur quelques produits dérivés des oximes du camphre et de la fenolone, **18**, 921.
- MAIEVSKY (J.)** et **E. WAGNER**. Sur l'acide camphénylique et ses dérivés, **18**, 722.
- MALAGNINI (G.)**. Voy. **G. MAGNANINI**.
- MALOSSE (Th.)**. Voy. **J. A. BATTANDIER**.
- MAMONTOF (V.)**. Sur les éthers-oxydes contenant des radicaux tertiaires, **18**, 1004.
- MANASSE (O.)**. Sur l'oxycamphre, **18**, 1340.
- MANN (E.)**. Voy. **C. BÜLOW**.
- MANUELLI (C.)**. Voy. **G. ODDO**. — Voy. **E. PATERNO**.
- MARBOUTIN (F.)**. Méthode volumétrique pour le dosage d'acide sulfurique combiné, **17**, 953. — Voy. **A. LÉVY**.
- MARBOUTIN (E.)** et **M. FRANCK**. Dosage de la matière organique contenue dans l'eau au moyen du permanganate de potassium, **17**, 888.
- MARBOUTIN (F.)** et **M. MOLINIE**. Sur le dosage volumétrique de l'acide sulfurique combiné, **17**, 950.
- MARBOUTIN (F.)** et **A. PÉCOUL**. Sur le titrage des liqueurs d'acide sulfurique, **17**, 880.
- MARBURG (E. C.)**. Voy. **K. A. HORMANN**.
- MARBURG (R.)**. Sur la constitution de l'acide vinaconique, **18**, 636.
- MARCHLEWSKI (L.)**. La chimie de la chlorophylle; réponse de **M. Tschirch**, **18**, 500.
- MARCKWALD (W.)**. Sur l'isopipécoline de Ladenburg, **18**, 56.
- MARCKWALD (W.)** et **A. BOTT**. Sur la benzoyl-1-phényl-4-thiosemicarbazide, **18**, 581.
- MARCKWALD (W.)** et **E. SEDLACZEK**. Sur quelques dérivés de la méthylhydrazine, **18**, 584.
- MARFORI (P.)**. Etude pharmacologique du groupe des acides et aldéhydes dioxycenzoïques, **18**, 847. — Action physiologique de la cotarnine, **18**, 1232. — L'acide oxalique dans l'organisme, **18**, 1355.
- MARIE (C.)**. Action de l'acide hypophosphoreux sur l'acétone, **17**, 773.
- MARKOWNIKOFF (W.)**. Sur les dérivés du cyclopentane; étude de l'acide d'Aschan, **18**, 992. — Sur les méthylcyclopentanes de provenances diverses et sur quelques-uns de leurs dérivés, **18**, 1035. — Remarques sur les recherches de **M. Zélineky** dans la série du cyclohexane, **18**, 1036. — Action de l'acide iodhydrique sur quelques dérivés cycliques à haute température, **18**, 1036. — Voy. **M. KONOWALOFF**.
- MARKOWNIKOFF (W.)** et **A. TCHITKINE**. Transformation des amines cycliques en hydrocarbures, **18**, 1260.
- MARSDEN (Fr.)**. Voy. **J. J. DOBBIE**.
- MARSH (J. E.)** et **J. A. GARDNER**. Recherches sur les terpènes; dérivés halogénés du camphre et leurs propriétés, **18**, 929.
- MARSHAL (H.)**. Nouveau modèle de brûleur Bunsen, **18**, 1057. — Fabrication et usages industriels des persulfates, **18**, 1065.
- MARTI**. Voy. **KRONECKER**.
- MARTIN (H. W.)**. Voy. **A. G. PERKIN**.

- MARTINAND (V.). Sur l'oxydation et la casse des vins, **17**, 1049.
- MARTINI (T.). Chaleur produite par l'humectation des poudres solides, **18**, 1125.
- MASSA (C.). Voy. G. PELLIZZARI.
- MASSOL (G.). Etude thermique de l'acide subérique, **17**, 745; — de l'acide sébacique, **17**, 746. — Considérations générales sur les diacides normaux de la série oxalique, **17**, 747.
- MASSON. Voy. A. GÜNTZ.
- MASSON (L.) et A. REYCHLER. Sur le menthène et le menthol tertiaire, **18**, 282.
- MATHEWS (J. A.). Voy. E. H. MILLER.
- MATIGNON (C.). Préparation du carbure de sodium et de l'acétylène monosodé, **17**, 540.
- MATTHEWS (F. E.). Appareil pour la distillation à la vapeur, **18**, 945.
- MAUMENÉ (E. J.). Sur les résidus de la préparation de l'acétylène par le carbure de calcium, **17**, 388. — Sur la classification des ferments, **17**, 770.
- MAURY (G. P.). Voy. C. B. MURRAY.
- MAYER (B.). Voy. J. PLECHL.
- MAZZARA (G.) et M. LAMBERTI-ZANARDI. Action du chlorure de sulfuryle sur le *p*-crésol, **18**, 845.
- MAZZARON (G.). Détermination de la nature des taches de sang sur divers tissus, **18**, 1024.
- MAZZOLINO (G.). Voy. A. LONGI.
- MEADE (R. K.). Détermination du plomb dans les minerais de plomb, **18**, 1197.
- MEEKER (G. H.). Dosage de la silice dans les laitiers des hauts-fourneaux, **18**, 1197.
- MEINECKE (C.). Voy. M. FREUND.
- MEISSNER (G.). Sur un nouveau mode de préparation de l'acide tartrique indécomposable et sur ses imides, **18**, 1071.
- Voy. F. H. AHRENS.
- MELIKOFF (P.) et V. KRIVANOVSKY. Analyse de la météorite de Miguel, **18**, 542.
- MENDE (Fr.). Dédoublage de l'acide pipécolique en ses deux composants optiques, **18**, 1335.
- MENDELÉEFF (D.). Principes de chimie, **17**, 735.
- MENOZZI (A.). Voy. E. KOERNER.
- MENSCHOUTKINE (N.). Sur une nouvelle combinaison moléculaire du benzène, **18**, 550. — Sur la détermination quantitative des amines dans leurs sels, **18**, 1130.
- MERMET (A.). Sur une réaction de l'oxyde de carbone, **17**, 467.
- MERTINS (P. S.). Voy. J. L. HOWE.
- MERZ (A.). Voy. H. GOLDSCHMIDT.
- MESSINGER (C.). Sur le sulfosulfate de sodium, **18**, 1027. — Sur les séléniosulfarsénates, **18**, 1027.
- Voy. E. SZARVASY.
- METCALF (H. F.). Voy. H. L. WETZLER.
- METCALF (W. V.). Voy. A. HASTENACH.
- METZNER (R.). Sur l'anhydride sélénique, **17**, 550. — Action de l'azotomique sur le tétrachlorure tellurique; azoture de tellure, **17**, 253. — Combinaisons des iodure et bromure telluriques avec les hydrides correspondants, **17**, 843. — Action des chlorure et fluorure telluriques sur les hydrides correspondants, **17**, 1032.
- MEULEN (P. H. van der). Sur quelques iso-imides, **17**, 383. — Action des alcools sur les iso-imides, **17**, 1044.
- MEYENBERG (M.). Voy. E. BAWBERGER.
- MEYER (Fr.). Voy. P. JACOBSON et M. JAENICKE.
- MEYER (H.). Sur l'huile de ricin, **18**, 1120.
- Voy. R. MEYER.
- MEYER (L.). Voy. R. MOHILAU.
- MEYER (O.). Sur la cumylchlorophosphine et la cymylchlorophosphine, **18**, 768.
- MEYER (R.). Action de l'éther oxalique sur les composés amidés aromatiques, **18**, 848.
- MEYER (R.) et A. CONZATTI. Sur le 3,6-dioxyxanthone, **18**, 971.
- MEYER (R.) et A. JUGLEWITSCH. Sur quelques éthers des acides phénoliques et tétrachlorophthalique, **18**, 847.
- MEYER (R.) et H. MEYER. Recherches dans le groupe des phthaléines, **18**, 373, 375.
- MEYER (R.) et W. MÜLLER. Action de l'éther oxalique sur les composés amidés aromatiques, **18**, 849.
- MEYER (R.) et A. SCHLICKER. Action de l'oxalate d'éthyle sur les amines aromatiques, **18**, 406.
- MEYER (V.). Voy. H. HINTZ.
- MEYER (V.) et W. MOLL. Sur le métylène obtenu par la condensation de l'acétone, **18**, 447, 646. — Sur les prétendues migrations dans la série métylénique, **18**, 1323. — Sur l'acide γ -dureicarbanique, **18**, 1326.
- MEYER (V.) et G. PAVIA. Nouvelles recherches sur les corps cétoniques diorthosubstitués, **18**, 422.
- MEYER (V.) et M. DE RECKLINGHAUSEN. Sur l'oxydation lente de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, **18**, 316. — Travaux préliminaires à des recherches sur les densités de vapeur aux températures les plus élevées, **18**, 1191.

- MEYER (V.) et E. SAAM. Sur l'oxydation des gaz par des liquides en fonction du temps, **18**, 1191.
- MEYER (V.) et W. SCHARWIN. L'hexahydrobenzophénone et ses oximes, **18**, 1319.
- MEYER (V.) et H. WEIL. Sur un isomère de l'acide triphénylacrylique et la transformation de ce dernier en cet isomère, **18**, 1326.
- MEYER (V.) et L. WÖHLER. Sur les acides durénecarboniques, **18**, 563.
- MEYERFELD (J.). Voy. R. ANSCHÜTZ.
- MICHAELIS (A.). Sur les chlorophosphines aromatiques et leurs dérivés, **18**, 448, 757, 763.
- MICHAELIS (A.) et Th. BECKER. Sur la constitution de l'acide phosphoreux, **18**, 948.
- MICHAELIS (A.) et P. GRAENZ. Sur les dérivés thionylés des amines grasses, **18**, 958.
- MICHAELIS (H.). Appareil fermant automatiquement un tuyau de gaz au moment de la fermeture d'une conduite d'eau, **18**, 658.
- MIETHING (G.). Dérivés des *p*-crésylalcoylphosphines, **18**, 759.
- MILLAR (J. H.). Voy. H. T. BROWN et G. H. MORRIS.
- MILLER (A.). Sur le dosage de l'ergot de seigle dans la farine, **18**, 605.
- MILLER (Ed. H.). Sur les ferrocyanures de zinc et de manganèse, **18**, 670.
- MILLER (Ed. H.) et J. A. MATHEWS. Sur les ferrocyanures de zinc et de manganèse, **18**, 1196.
- MILLER (W. de) et G. RORDE. Sur l'acide carminique, **18**, 1353.
- MILROY (Th.). Sur les combinaisons des acides nucléiques et thymiques avec les matières albuminoïdes et sur les relations de ces composés avec les nucléines et les paranucléines, **18**, 732.
- MINER (C. T.) et H. W. DUROIS. Sur la détermination du phosphore insoluble dans les minerais de fer, **18**, 1196.
- MINGUIN (J.). Préparation du bornéol artificiel droit et étude cristallographique des succinates de camphols, **17**, 3. — Constantes cristallographiques des bornylates de bromal, **17**, 210. — Sur les phthalates acides de bornéols stéréo-isomères, **17**, 391.
- Voy. A. HALLER.
- MIOLATI (A.). Sur les combinaisons halogénées mixtes du platine, **18**, 538. — Sur quelques produits d'addition du platonitrite de potassium, **18**, 823.
- Voy. A. WERNER.
- MIOLATI (A.) et A. LOTTI. Sur la préparation de la *m*-xylidine, **18**, 574.
- MIOLATI (A.) et G. ROSSI. Sur les composés du fluor et les composés cobaltammoniacaux, **18**, 535. — Nouvelles recherches sur les fluorures, fluosels et fluoxysels des composés ammoniacocobaltiques, **18**, 537.
- MITCHELL (C. A.). Voy. O. HEHNER.
- MODICA (O.). Action physiologique de l'aldéhyde salicylique, de son oxime et de l'acétoxime, **18**, 1237. — Action du sélénium sur l'organisme, **18**, 1356.
- MOHLAU (R.) et L. MEYER. Sur le brun Bismarck, **18**, 1332.
- MÖRNER (C. Th.). Sur un aliment particulier et sur les bases de putréfaction qu'il renferme, **18**, 940. — Sur un cas de calculs intestinaux multiples chez l'homme, **18**, 941.
- MOHR (L.). Voy. C. PAAL.
- MOISSAN (H.). Présence du sodium dans l'aluminium préparé par électrolyse, **17**, 4. — Analyse de l'aluminium et de ses alliages, **17**, 7. — Etude du carbure d'uranium, **17**, 12. — Sur le carbure de lithium, **17**, 260. — Préparation et propriétés du carbure de cérium, **17**, 261. — Préparation et propriétés de l'uranium, **17**, 266. — Sur la transformation du diamant en graphite dans le tube de Crookes, **17**, 540. — Préparation du carbure de fer par union directe du métal et du carbone, **17**, 540.
- MOISSAN (H.) et J. DEWAR. Sur la liquéfaction du fluor, **17**, 643, 929.
- MOISSAN (H.) et P. WILLIAM. Préparation et propriétés des borures de calcium, de strontium et de baryum, **17**, 1015.
- MOITESSIER (J.). Combinaisons de la phénylhydrazine avec les bromures métalliques, **17**, 725; — avec les azotates métalliques, **17**, 845.
- Voy. J. VILLE.
- MOLINIÉ (M.). Voy. F. MARBOUTIN.
- MOLZ (W.). Voy. V. MEYER.
- MONACO (D. Lo.). Sur l'action physiologique de quelques dérivés de la santonine, **18**, 297. — Constitution de l'oxysantonine, **18**, 1277.
- MOND (L.), W. RAMSAY et S. SHIELDS. Occlusion de l'oxygène et de l'hydrogène par le noir de platine, **18**, 1192.
- MONNET (P.) et J. KOETSCHET. Les saccharéines, nouvelles matières colorantes dérivées de la sulfimide benzoïque (saccharine), **17**, 690. — Les saccharéines; réponse à M. Sisley, **17**, 1030.
- MONSACCHI (U.). Voy. H. SCHIFF.

- MONTEMARTINI (C.). Sur l'anhydride de l'acide α -méthyladipique et sur la 2-méthylpentaméthylécétone, **18**, 548.
- MOREAU. Voy. P. CAZENÈVE.
- MORGAN (S. J.). Dosage de l'acide titanique, **18**, 1301.
- MORLEY (E. W.). Densités de l'oxygène et de l'hydrogène et rapport de leurs poids atomiques, **18**, 664.
- MORO (N. V.). Vitesse de formation des xanthogénates alcalins, **18**, 225.
- MORPUGO (G.). Recherche de la saccharine dans le vin, **18**, 1338.
- MORRIS (G. H.). Voy. H. T. BROWN et J. H. MILLAR.
- MORSE (H. N.). Réduction de l'acide permanganique par le peroxyde de manganèse, **18**, 533.
- MOSSE (M.). Les acides sulfoconjugués de l'urine sous l'influence de quelques médicaments, **18**, 1243.
- MOSSO (U.) et F. OTTOLENGHI. Action toxique de l'acétylène, **18**, 655.
- MOULTON. Voy. Th. W. RICHARDS.
- MOUNEYRAT (A.). Action du chlore sur le chloral en présence du chlorure d'aluminium, **17**, 794. — Action du brome sur le chloral en présence du chlorure d'aluminium, **17**, 796. — Action du chlore sur le pentachloréthane en présence de $AlCl_3$, **17**, 797. — Action du chlore sur le tétrabromure d'acétylène en prés. de $AlCl_3$, **17**, 799.
- MOURELO (J. R.). Recherches sur le sulfure de strontium et méthode pour l'obtenir très phosphorescent, **17**, 724. — La phosphorescence du sulfure de strontium, **17**, 725. — Sur la stabilité des sulfures de strontium phosphorescents, **17**, 1006.
- MOUREU (Ch.). Sur le bromovératrol, **17**, 114. — Sur le camphre monobromé, **17**, 552. — Sur la vératrylénediamine, **17**, 816.
- MOUREU (Ch.) et A. CHAUVET. Anéthol et ses homologues, **17**, 411.
- MOURLOT (A.). Action d'une haute température sur les sulfures de cuivre, bismuth, argent, étain, nickel, cobalt, **17**, 537.
- MOYER (C. B.). Voy. W. R. ORNDORFF.
- MOYER (J. B.). Sur la séparation de certains métaux au moyen du gaz chlorhydrique, **18**, 624.
- MUDFORD (F.). Voy. AL. NAUMANN.
- MULDER (E.). Sur un peroxyazotate d'argent, **17**, 1033.
- MÜLLER (M.). Sur la teneur des muscles de l'homme en nucléone, **18**, 942.
- MÜLLER (P. Th.). Sur le dosage du tannin dans les écorces de chêne,

17, 2. — Sur la définition des liqueurs ou solutions dites normales, **17**, 343. — Sur les constantes d'affinité de certains composés isomériques rendus acides par l'introduction du radical négatif CAz , **17**, 390.

— Voy. A. HALLER.

MÜLLER (R.). Sur la condensation de la guanidine et de l'urée avec l'acide oxalacétique, **18**, 1311.

MÜLLER (W.). Voy. R. MEYER.

MONTZ (A.). Observations au sujet de la composition de l'air recueilli à grande hauteur, **17**, 459.

MURMANN (E.). Nacelle cloisonnée pour les combustions, **18**, 1249. — Sur la purification de la potasse et de la soude à l'alcool, **18**, 1249.

MURRAY (C. B.) et G. P. MAURY. Méthode rapide de dosage du silicium dans les fers silicifiés, **18**, 675.

MUTHMANN (W.) et E. SEITHER. Sur le sulfure d'azote, **18**, 823.

MUTNIAŃSKI (M.). L'hyposulfite de baryum employé pour la titration des liqueurs dans l'iodométrie, l'alkalimétrie et l'acidimétrie, **18**, 432.

MUTTELET (F.). Action du chlorure de benzoyle sur les α -diamines monosubstituées, **17**, 772, 865. — Sur le dinitrophényldiacétylméthane, **17**, 808. — Action du chlorure de p-nitrobenzoyle sur les α -diamines monosubstituées, **17**, 1026.

MYERS (H. C.). Acide monochlorodiparacétique, **18**, 1031.

MYERS (J.) et F. BRAUN. Sur la décomposition des sels d'argent par la pression, **18**, 1194.

MYLIUS (F.), F. FÖRSTER et G. SCHOENE. Sur le carbure de fer de l'acier recuit, **18**, 531.

MYLIUS (F.) et R. FUNK. Sur les hydrates de sulfate de cadmium, **18**, 1027. — Sur la solubilité de quelques sels très solubles dans l'eau, **18**, 1066.

N

NAGEL (O.). Sur l'acide α -quinétyloxyacétique, **18**, 1172.

NAHKE (A.). Sur le dithienylphénylméthane et quelques dérivés nitrés, amidés et sulfonés, **18**, 1203. — Condensation de l'iodothiophène avec le benzaldéhyde et du thiophène avec quelques aldéhydes, **18**, 1260. — Sur l' α -dithienyléthylméthylcétone ou acétyl- α -dithienylméthane, **18**, 1261. — Sur le dithienyl-

- éthane et le dithiényléthylène et sur la condensation du thiophène avec le chlorure de benzényle en présence de $AlCl_3$, **18**, 1261.
- NAUMANN (A.) et F. MUDFORD. Action d'un mélange de chlore et de vapeur d'eau sur le carbone au rouge, **18**, 691.
- NEEBEN (F.). Pompe à mercure avec dispositif pour la détermination des gaz du sang, **18**, 689.
- NEF (J. U.). Voy. B. C. HESSE.
- NEGRI (CR. DE) et G. SBURLASI. L'huile de bois, **18**, 935.
- NENCKI (M.). Relations biologiques entre la matière colorante des feuilles et celle du sang, **18**, 813. — Synthèse de composés organiques au moyen du chlorure ferrique, **18**, 1149.
- NENCKI (M.) et E. STOECKER. Action des chlorures d'acides sur le benzène et les phénols monoatomiques en présence de chlorure ferrique, **18**, 1149.
- NEUDORFER (J.). Voy. P. FRIEDLAENDER.
- NEVILLE (F. H.). Voy. C. T. HEYCOCK.
- NEWTN (G. S.). Appareil de cours relatif à l'ozone, **18**, 177.
- NEWTON (L.). Voy. E. ASTON.
- NICLOUX (M.). Sur le dosage de petites quantités de glycérine, **17**, 455. — Dosage de petites quantités de méthanol, de méthanal, d'acide formique, **17**, 839.
- NICLOUX (M.) et L. BAUDUER. Sur la distillation des mélanges très dilués d'éthanol et d'eau. Application au dosage de solutions alcooliques ne renfermant que 1/3000 à 1/10000 d'alcool, **17**, 424.
- NIEMENTOWSKI (St. de). Voy. M. KOWALSKY.
- NIETZKI (R.). Constitution de la safranine, **18**, 652.
- NIETZKI (R.) et F. BLUMENTHAL. Sur la diquinoyltrioxime et sur le tétranitrophénol, **18**, 712.
- NIETZKI (R.) et H. BOTHOF. Sur le sulfure d'aminodiphényle, **18**, 365.
- NIETZKI (R.) et ED. BURCKHARDT. Sur les dérivés quinoïdiques de la phénolphthaléine, **18**, 713.
- NIETZKI (R.) et H. HAGENBACH. Réduction de la picramide, **18**, 714.
- NIETZKI (R.) et G. HELBACH. Action des sulfites alcalins sur le *m*-dinitrobenzène, **18**, 30.
- NIETZKI (R.) et Th. KNAPP. Action de l'acide hyposazotique sur l'acide β -naphthosulfonique-2.6, **18**, 705. — Sur quelques dérivés du dioxynaphthalène, **18**, 1000.
- NIETZKI (R.) et A. SCHEDLER. Synthèse du tétramidobenzène symétrique au moyen du dinitrodichlorobenzène, **18**, 1162.
- NOACK (H.). Voy. Th. ZINCKE.
- NOLD (A.). Voy. H. DE PECHMANN.
- NORTON (Th. H.). Sur quelques nouveaux générateurs de gaz, **18**, 609. — Sur l'emploi des réfrigérants en aluminium, **18**, 657. — Sur quelques variétés particulières de fer, **18**, 668. — Sur un alliage de tungstène et de fer, **18**, 668.
- NORTON (Th. H.) et D. M. ROTH. Sur la volatilité de certains sels minéraux, **18**, 667.
- NOVAK (V.). Conductibilité électrique des solutions d'acide formique et d'eau, **18**, 1059.
- NOYES (A. A.). Remarques sur la loi de la vitesse de réaction entre le chlorure ferrique et le chlorure de zinc, **18**, 1288.
- NOYES (A. A.) et CH. G. ABBOT. Détermination des pressions osmotiques par des mesures de tensions de vapeur, **18**, 1058.
- NOYES (A. A.) et H. M. GOODWIN. Viscosité de la vapeur de mercure, **18**, 984.
- NOYES (A. A.) et C. W. TUCKER. Sur la préparation du diacétyle [butanediine] à partir de l'acétyle cuivreux, **18**, 676.
- NOYES (A. A.) et S. WASON. Sur la vitesse de réaction du chlorure ferreux, du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique, **18**, 981.
- NOYES (W. A.). Sur l'acide camphorique, **18**, 170. — Sur la préparation du malonate d'éthyle, **18**, 636.
- NUTTAL (G. H. F.) et H. THIERFELDER. Vie animale sans bactéries dans le tube digestif, **18**, 1245.

ONDO (G.) Fusions au fourneau électrique, **18**, 74. — Sur le groupe du β -dicamphre, **18**, 1018. — Action du sodium sur le dicamphre et la dicamphanehexanedione-1.4. Sur la présence du groupe $CH^2.CO.CH=$ dans la molécule du camphre, **18**, 1020. — Action du sodium sur le camphre, **18**, 1020.

ONDO (G.) et G. AMPOLA. Sur la stabilité de quelques composés diazoïques, **18**, 649.

ONDO (G.) et G. LEONARDI. Sur le mononitrile de l'acide camphorique et

- les migrations atomiques de l'isonitrosocamphe, **18**, 283.
- ONDO (G.) et C. MANUELLI. Nouveau mode de préparation de quelques anhydrides, **18**, 523.
- OECHELHAUSER (H.). Voy. F. HABER.
- OECHSNER DE CONINCK (W.). Action du tannin sur quelques alcaloïdes, **17**, 462, 1046. — Action du tannin et d'autres dérivés aromatiques sur quelques alcaloïdes et urées composées, **17**, 463. — Sur un homologue de l'urée, **17**, 495. — Action du tannin et de l'acide gallique sur quelques alcaloïdes, **17**, 543. — Solubilité de l'ecgonine, **17**, 734. — Action du tannin et de l'acide gallique sur les bases quinoléiques, **17**, 1046.
- OESTERREICH (M.). Sur la réduction et l'oxydation de l' α , α -diméthylloxazol et sur ses produits de condensation avec l'éthanal, **18**, 1334.
- ORLOFF (P.). Sur la variation de la forme cristalline du chlorure de sodium relativement à la composition des dissolutions dans lesquelles le sel cristallise, **18**, 824, 1286.
- ORNDORFF (W. R.) et C. B. MOYER. Sur le tétrabromure de naphthalène, **18**, 960.
- OSMOND (F.). Sur les alliages du groupe argent-cuivre, **17**, 721, 722.
- OSTROGOVICH (A.). Méthylidioxotriazine [ou acétoguanamide], **18**, 231. — Sur la méthyliminoxytriazine, **18**, 960.
- Voy. H. SCHIFF.
- OSTWALD (W.). Etudes sur la formation et la transformation des corps solides. Sursaturation et surfusion, **18**, 818.
- O'SULLIVAN (C.) et A. L. STERN. Identité des dextroses provenant de différentes sources, en tenant compte surtout du pouvoir réducteur, **18**, 441.
- OSWALD (Ad.). Sur la teneur en iode des glandes thyroïdes, **18**, 1247.
- OITO (R.) et Fr. STOFFEL. Le second stilbène, **18**, 1143.
- OTTOLENGHI (F.). Voy. U. MORO.
- OUCHAKOFF (P.). Action de la potasse sur la chloralacétone, **18**, 871.
353. — Sur l' α -diphénylpyridine et l' α , α' -diphénylpyridine, **18**, 1171.
- PAAL (C.) et S. DETVECK. Sur les dérivés de l'acide *p*-tolylsulfonaminique, **18**, 879.
- PAAL (C.) et F. HAERTTEL. Sur quelques dérivés des éthers diacétylsucciniques et dibenzoylsucciniques, **18**, 1201.
- PAAL (C.) et L. LOWITZCH. Sur l'acide benzylsulfaminique et sur les dérivés de l'acide benzylsulfonaminique, **18**, 878.
- PAAL (C.) et L. MOHR. Sur quelques dérivés de la *m*-diiod-*p*-oxybenzal-déhyde, **18**, 31.
- PAAL (C.) et H. POLLER. Action du chlorure d'*o*-nitrobenzyle sur l'hydroxylamine, **18**, 701.
- PAAL (C.) et H. SPRENGER. Sur les bases *p*-nitrobenzylées, **18**, 701.
- PALMAER (V.). Sur la relation qui unit la vitesse d'inversion à la concentration des ions hydrogénés, **18**, 946.
- PANORNOFF (A.). Sur la composition de l'albumine de l'œuf de poule, **18**, 595.
- PAPASOGLI (A.). Sur les incrustations que forme l'eau dans les condyles, **18**, 954.
- PARKER (H. G.). Voy. TH. W. RICHARDS.
- PARKER (M. A.). Voy. G. G. HENDERSON.
- PARR (S. W.). Emploi du peroxyde de sodium pour la séparation analytique des métaux de la famille du fer, **18**, 985.
- PARSONS (C. G.). Sur un procédé de dessiccation des matières organiques, **18**, 1281.
- PARTHEIL (A.) et H. DE BANSCH. Contribution à l'étude des hautes températures de la série grasse, **18**, 830.
- PASQUALI (A.). Action de l'acide cyanacétique sur l'ammoniacque et les cétones grasses, **18**, 935.
- PASSY (J.). Sur l'essence de petit grain, **17**, 519. — Nouveau mode d'obtention du parfum des fleurs, **17**, 519, 1052.
- PATEK (G.). Constitution des camphraisons de l'antipyrine avec les phénols, **17**, 314. — Nature des combinaisons de l'antipyrine avec les aldéhydes, **17**, 1022.
- PATERNO (E.). Le *p*-bromotoluène comme dissolvant dans les recherches cryoscopiques, **18**, 181. — Le véralol comme dissolvant dans les recherches cryoscopiques, **18**, 182.
- PATERNO (E.) et G. AMPELO. Abaissement maximum du point de congélation de divers mélanges, **18**, 1186.
- PAAL (C.). Synthèses dans la série de la quinazoline, **18**, 47.
- PAAL (C.) et C. DEMELER. Sur deux bromodiphénacyles isomères, **18**,

- PATERNO (E.) et C. MANUELLI. Cryoscopie des tartrates d'acétyle, **18**, 1200.
- PATUREL (G.). Sur la composition chimique et la valeur agricole des scories de déphosphoration, **17**, 319.
- PAVIA (G.). Voy. V. MEYER.
- PAWLEWSKI (Br.). Action du chlorure de phtalyle et du chlorure de succinyle sur les combinaisons $R.AzH^3$, **18**, 379. — Sur le chlorure de succinyle, **18**, 821.
- PAWLOFF (W. E.). Sur la détermination du titre du permanganate de potassium, **18**, 89.
- PAYNE (G. F.). Sur les sels minéraux contenus dans le melon d'eau, **18**, 621.
- PÉCHARD (P.). Réactions colorées de la brucine; recherche de l'acide nitreux en présence des sulfites, **17**, 331. — Sur les manganimolybdates, **17**, 1033.
- PECHMANN (H. de). Sur l'acide diazométhanedisulfonique, **18**, 442. — Sur les coumarines basiques, **18**, 784. — Sur les amidines mixtes, **18**, 1163.
- Voy. O. DEGNER.
- PECHMANN (H. de) et B. HEINZE. Sur quelques amidines mixtes, **18**, 1164.
- PECHMANN (H. de) et A. NOLD. Action du diazométhane sur la phénylcarbonimide, **18**, 260.
- PÉCOUL (A.). Voy. F. MARBOUTIN.
- PÉLABON (H.). Absorption de l'hydrogène sulfuré par le soufre liquide, **17**, 249. — Sur les conditions de la combinaison directe du soufre et de l'hydrogène, **17**, 537.
- PELET (L.). Voy. H. BRUNNER.
- PELLIZZANI (G.). Recherches sur la guanidine, **18**, 838. — Identité de la formopyrine avec la méthylène-diantipyrine, **18**, 860. — Sur la diphenyltétrazoline, **18**, 861.
- PELLIZZARI (G.) et C. MASSA. Synthèse du triazol et de ses dérivés, **18**, 860.
- PERRIEX (L.). Action du permanganate de potassium sur les alcools polyatomiques et leurs dérivés, **17**, 100.
- PERGAMI (A.). Action des alcools sur l'éther tétrachlore, **18**, 832.
- PERKIN (A. G.). Composés acides des matières colorantes jaunes naturelles, **18**, 293. — Dérivés de la macurine, **18**, 331. — Apinine et apigénine, **18**, 1341.
- PERKIN (A. G.) et G. Y. ALLEN. Matière colorante du sumac de Sicile, **18**, 510.
- PERKIN (A. G.) et O. GUNNEL. Matière colorante du quebracho colorado, **18**, 511.
- PERKIN (A. G.) et J. J. HUMMEL. Matières colorantes de quelques plantes anglaises, **18**, 509.
- PERKIN (A. G.) et H. W. MARTIN. La rhamnazine, **18**, 1342.
- PERKIN (F. M.). Voy. A. HANTZSCH.
- PERKIN (W. H.). Dérivés des acides propionique, acrylique et glutarique, **18**, 102.
- PERKIN (W. H.) JUNIOR. Voy. W. H. BENTLEY.
- Voy. J. L. HEINKE.
- PERMAN (E. P.), W. RAMSAY et J. ROSE-INNES. Essai de détermination des relations adiabatiques de l'oxyde de carbone, **18**, 1009.
- PESCI (L.). Hydrate et sels de mercuriobenzylammonium, **18**, 141. — Constitution de la mercurioaniline, **18**, 1217.
- PETIT (A.) et M. POLONOWSKI. Sur deux nouveaux alcaloïdes isolés d'une espèce de jaborandi, **17**, 553. — Contribution à l'étude de la pilocarpine et de la pilocarpidine, **17**, 554. — De l'isomérisie de la pilocarpidine avec la pilocarpine, **17**, 702.
- PETIT (P.). Action de l'acide carbonique des eaux sur le fer, **17**, 322. — Sur les hydrates de carbone restant dans la bière, **17**, 390, 402. — Produits de saccharification de l'amidon par la diastase, **17**, 959.
- PETRENKO-KRITSCHENKO (P.) et E. ARZIBACHEFF. Influence des substitutions sur la marche de quelques réactions, **18**, 72, 186.
- PFLÜGER (Ed.). Nouvelle méthode d'analyse quantitative du sucre, **18**, 1230.
- PHELPS (I. K.). Voy. FR. L. DUNLAP.
- PHILLIPS (Fr. C.). Sur le dosage du soufre dans la fonte, **18**, 622.
- PICCINI (A.). Sur les aluns de vanadium, **18**, 1291.
- PICCININI (A.). Constitution de la triméthylxyindoline, **18**, 1229.
- Voy. G. CIAMICIAN.
- PICKEL (J. M.). Nouvel appareil de cours pour l'électrolyse de l'acide chlorhydrique, **18**, 514.
- PICKERING (S. U.). Voy. H. T. BROWN.
- PICTET (A.) et P. GENEQUAND. Sur les iodométhylates de nicotoline, **18**, 1176.
- PICTET (A.) et A. GONSET. Synthèses dans le groupe de la phénanthridine, **18**, 649.
- PIETON (H.) et E. LINDER. Solutions et pseudosolutions. — Transport électrique de certaines substances dissoutes, **18**, 977.
- PILOTY (O.) et O. RUFF. Sur la réduction de la nitro-isobutylglycérine tertiaire et sur l'oxime de la dioxycétone, **18**, 1072. — Sur quelques

- amino-alcools de la série grasse, **18**, 1205.
- PILOTT (O.) et A. STOCK. Séparation quantitative de l'arsenic et de l'antimoine, **18**, 1067.
- PINERUA (E.). Sur quelques réactions colorées, **17**, 495. — Séparation du nickel d'avec le cobalt et le fer et du cobalt d'avec l'aluminium, **17**, 539; **18**, 1254.
- PINNER (A.). Action de l'hydrazine sur les imino-éthers, **18**, 1223.
- PINNOW (J.). Sur la différenciation des nitramines et des nitrosamines aromatiques, **18**, 878.
- PIPER (E.). Dérivés nitrés et amidés de l'acide *p*-crésylphosphinique, **18**, 758.
- PIUTTI (A.). Sur l'o-bromo-*p*-éthoxyphénylsuccinimide [bromopyradine], **18**, 1038.
- PIUTTI (A.) et E. GIUSTINIANI. Dérivés maléiques de quelques amines grasses, **18**, 120.
- PLANCHER (G.). Action de la phénylhydrazine sur les nitrosophénols, **18**, 236.
- Voy. G. CIAMICIAN.
- PLATT (Ch.). Appareil destiné à séparer les extraits d'alcaloïdes, **18**, 609. — Sur l'urine normale, **18**, 1357.
- PLUEHL (J.) et B. MAYER. Sur les acides phénylglycériques, **18**, 1082.
- PLUGGE (C.) et A. RAUWERDA. Présence de la cytosine dans différentes papilionacées, **18**, 727.
- PODRAJANSKY (L.). Voy. St. de KOSTANECKI.
- POLASEK (J.). Sur l'asa foetida, **18**, 1120.
- POLLER (H.). Synthèse de la *p*-amino-phényldihydroquinazoline, **18**, 48.
- Voy. C. PAAL.
- POLONOVSKI (M.). Voy. A. PETIT.
- POMERANZ (C.). Synthèse de l'isoquinoléine et de ses dérivés, **18**, 1172.
- POMMERHNE (H.). Action d'un courant sur quelques alcaloïdes, **18**, 1114. — Oxydation de l'éthylthéobromine par le chlorate de potassium et HCl, **18**, 1311.
- PONSOT (A.). Cryoscopie de précision. Réponse à M. Raoult, **17**, 162. — Mesures cryoscopiques, **17**, 387, 395. — Réponse à une critique de M. Raoult, **17**, 578. — Cryoscopie de précision : correction de surfusion, **17**, 741. — Moyen de reconnaître une bonne méthode cryoscopique, **17**, 580, 743. — Sur la cryoscopie du lait et des liquides de l'organisme, **17**, 757. — Mesures osmotiques, **17**, 773. — Sur la cryoscopie du lait, **17**, 840.
- PONZIO (G.). Action de l'acide azotique sur les aldéhydes aliphatiques, **18**, 203. — Sur la préparation des essences de moutarde aliphatiques et leurs combinaisons avec l'hydrogène sulfuré, **18**, 225. — Action du tétrahyde d'azole sur les isonitrosocétone, **18**, 954.
- Voy. M. FILETI.
- POPE (F. G.). Voy. J. T. HEWITT.
- POPE (W. J.). Sur quelques substances qui sont douées de l'activité optique à l'état amorphe et à l'état cristallisé, **18**, 178. — Combinaison de l'acide camphorique avec l'acétone, **18**, 463. — Sur le pouvoir réfringent des sels cristallisés, **18**, 517.
- Voy. FR. ST. KIPPING.
- POPPER (F.). Voy. G. GUSTAVSON.
- PORSCHNEF. Sur l'anhydride azotique gazeux, **18**, 3.
- POSETTO (G.). Nouvel appareil pour déterminer la graisse des savons, **18**, 1121.
- POUGET. Sur les sulfonitrimonies de potassium, **17**, 842.
- PRALL (F.). Voy. R. STÖRMER.
- PRATT (J. H.). Voy. H. L. WHEELER et B. BARNES.
- PRENTZELL (W.). Action de chlorure sur l'o-tolyléthyldiamine, **18**, 1006.
- PRENTICE (H.). Sur quelques dérivés de l'acide diméthylacrylique, **18**, 476.
- PRESCOTT (A. B.). Voy. S. H. BAKER.
- Voy. J. W. T. KNOX.
- PRICE (Th. S.). Voy. P. FRANKLAND.
- PRUD'HOMME (M.). Sur la réduction des matières colorantes du type de la fuchsine et du vert malachite, **17**, 376. — Nouveaux modes de transformation des *p*-nitrodiaminotriphénylméthane en fuchsinas en bases des fuchsinas correspondantes, **17**, 643, 654.
- PRUNIER (L.). Contribution à l'étude de la préparation de l'éther ordinaire, **17**, 730, 731.
- PRUSSIA (L.). Combinaisons mercuriques de la benzylaniline, **18**, 967.
- PSCHORR (R.). Sur la 1-phényl-2,3-diméthyl-4-oxy-5-pyrazolone (co-oxyantipyrine), **18**, 474.
- PUCKNER (W. A.). Remarques sur le dosage de la caféine, **18**, 512.
- PUGOTTI (A.). Nouvelle méthode pour déterminer quelques substances au moyen du sulfate d'hydrazine, **18**, 953. — Contribution à l'étude de nitrophényloxyacides, **18**, 361. — Action de l'hydrazodiarmanamide sur le sulfate d'hydrazine, **18**, 121.

Q

QUENDA (E.). Action de l'ammoniaque sur l'éther cyanacétique et l'éther éthylidénacétique en présence d'éthanal, **18**, 956.

R

RABAUT (Ch.). Sur les combinaisons du chlorure cuivreux avec les nitriles, **17**, 675.

RABE (P.). Contribution à l'étude des isoxazolones, **18**, 1101.

— Voy. L. KNORR.

RABE (W. O.). Voy. K. A. HOFMANN.

RACKOWSKI (St. de). Voy. F. BORDAS.

RAIKOW (P. N.). Condensation de l'acétone au moyen du chlorure de zinc bouillant et en excès, **18**, 870.

RAIMONDI (C.). Sur les couleurs d'aniline servant à colorer les vins, **18**, 1358.

RAMEYE (H.). Voy. W. N. HARTLEY.

RANSAY (W.). Voy. L. MOND et S. SHIELDS.

— Voy. E. P. PERMAN et J. ROSE-INNES.

RAOULT (F. M.). Détails sur la méthode suivie dans les recherches cryoscopiques précises, **17**, 535. — Influence de la surfusion sur le point de congélation des dissolutions de chlorure de sodium et d'alcool, **17**, 639. — Influence de la température du réfrigérant en cryoscopie, **18**, 817.

RAP (E.). Constitution de l'a-benzoylcoumarone, **18**, 252.

RAPP (R.). Influence de l'oxygène sur la levure en fermentation, **18**, 655.

RAST (A.). Voy. M. BUSCH.

RAUWERDA (A.). Voy. C. PLUGGE.

RAWITZER (J.). Essais de préparation de l' $\alpha\beta$ -triphénylthane, **17**, 477.

RAY (P. C.). Les azotites mercuriels, **18**, 949. — Hypozotite mercuriel, **18**, 950. — Action de l'hypozotite de sodium sur les dissolutions des sels mercuriels, **18**, 1195. — Sur une nouvelle méthode de préparation de l'hypozotite mercuriel, **18**, 1195.

RAYLEIGH (Lord). Sur l'oxydation de l'azote, **18**, 822.

REKLINGSHAUSEN (M. de). Voy. V. METER.

RECOURA (A.). Acides chromosulfochromiques et leurs sels alcalins, **17**, 931.

REFORMATSKY (S.). Réponse à M. Gorboff, **18**, 111. — Sur la synthèse des acides β -hydroxylés, **18**, 632. — Sur la décomposition des acides β -hydroxylés, **18**, 634.

REGENSDORFER (C.). Voy. Ed. LIPP-MANN.

REGNARD (P.) et Th. SCHLESING fils. L'argon et l'azote dans le sang, **17**, 1049.

REICHARD (C.). Action de l'acide arsénieux sur certains oxydes, oxychlorures et amidochlorures métalliques, **18**, 1193.

REINDERS (R. U.). Voy. H. GOLDSCHMIDT.

REINITZER (Fr.). Sur une enzyme de l'orge pouvant dissoudre les parois des cellules, **18**, 1244.

REIS (J.). Voy. K. AUWERS.

REISSERT (A.). Action de l'éther oxalique et de l'éthylate de sodium sur les nitrotoluènes. Synthèse d'acides phénylpyruviques nitrés, **18**, 1078.

REXSEN (I.). Recherches sur l'isomérisation des chlorures de l'acide o-sulfobenzoïque, **18**, 354. — Sur l'hydrolyse des amides d'acides, **18**, 906.

REXSEN (I.) et G. W. GRAY. Sur les chlorures isomériques de l'acide p-nitro-o-sulfobenzoïque, **18**, 1085.

REXSEN (I.) et J. R. HUNTER. Sur les relations qui existent entre les anilides de l'acide o-sulfobenzoïque, **18**, 357.

REXSEN (I.) et W. J. KARLSLATE. Sur l'acide o-cyanobenzènesulfonique, **18**, 454.

REXSEN (I.) et S. R. MAC-KEE. Sur la purification des chlorures de l'acide o-sulfobenzoïque et sur leurs dérivés, **18**, 355.

RENAULD (E.). Voy. E. BAMBERGER.

RETGERS (J. W.). Contribution à l'étude de l'isomorphisme, **18**, 1281.

RETTIE (T.). Combinaison des hydrates métalliques avec l'iode, **16**, 1196.

REVERDIN (Fr.). Migration de l'atome d'iode dans les dérivés de l'anisol et du phénéthol, **17**, 114. — Sur une matière colorante jaune dérivée de la dinitrofluorescéine, **17**, 416.

REVIS (C.) et St. KIPPING. Dérivés de l' α -hydrindone, **18**, 1320.

REYCHLER (A.). Contribution à l'étude des réactions tinctoriales, **17**, 449. — Sur quelques dérivés de l'aldéhyde anisique, **17**, 510. — Contribution à l'étude de la coumarine, **17**, 515.

- Voy. S. BAUDE.
 — Voy. A. BERGÉ.
 — Voy. L. MASSON.
 REYNAUD. Voy. M. HANNOT.
 REY-PAILHADE (J. de). Existence du corps proléique prévu par M. G. Bertrand dans la constitution des oxydases, **17**, 756.
 RICE (W. F.). Voy. Ed. J. BARTLETT.
 RICHARDS (Th. W.) et R. FORSTRE. Action de AzH^2 sur l'acétobromure de cuprammonium, **18**, 988.
 RICHARDS (Th. W.) et MOULTON. Sur les acétobromures de cuivre et d'aniline, **18**, 436.
 RICHARDS (Th. W.) et H. G. PARKER. Occlusion de chlorure de baryum dans le sulfate de baryum précipité, **18**, 434.
 RICHARDS (Th. W.) et E. F. ROGERS. Révision du poids atomique du zinc. Analyse du bromure de zinc, **18**, 432.
 RICHARDSON (G. M.) et P. ALLAIR. Sur la densité des solutions aqueuses d'acide formique, **18**, 678.
 RICHARZ (F.). Considérations sur la préparation électrolytique de $\text{S}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{H}^2$, **18**, 1193.
 RICHARZ (F.) et F. LONNES. Sur les courants de convection, **18**, 662.
 RICHTER (O.). Voy. R. STÖRMER.
 RIDDER (H.). Voy. M. BUSCH.
 RIEBENSAMM (W.). Voy. W. LOSSEN.
 RIEDEL (F.). Action du cyanacétate d'éthyle et du cyanure de benzyle sur les aldéhydes, les acétones et l'aldéhydate d'ammoniaque, **18**, 875.
 RIEGLER (E.). Sur une réaction sensible et très simple de l'acide azoteux, **18**, 622. — Détermination colorimétrique de petites quantités d'acide azoteux, **18**, 1254. — Sur une réaction très sensible des azotites et leur dosage colorimétrique, **18**, 1254.
 RIETMANN (W. O.) et Ed. KREMERS. Sur le nitroschlorure de menthène et sur quelques-uns de ses dérivés, **18**, 280.
 RIJN (L. van). Sur la carpine, **18**, 1119.
 RIMATORI (C.). Voy. G. AMPOLA.
 RIMINI (E.). Nouvelles recherches dans le groupe du camphre, **18**, 976.
 — Voy. A. ANGELI.
 RINMAN (E. L.). Sur les dérivés du dithiazol obtenus à partir de la cyanophénylhydrazine et de la cyanohydrazine, **18**, 1098.
 RISTENPART (E.). Action de l'ammoniaque et des amines alcoylées sur la brométhylphthalimide, **18**, 185.
 RITTHAUSEN (H.). Sur la vicine, un nouveau glucoside, **18**, 176. — Sur les réactions de l'alloxantine qu'on retire de la couvée des fèves et des haricots, **18**, 235. — Sur la leucinimide, produit de doublement des corps albuminoïdes par l'ébullition avec les acides, **18**, 235.
 RIVALS (P.). Voy. H. BAUBIGNY.
 ROCHA-SCHMIDT (L. de). Sur l'acétylchlorophosphine et ses dérivés, **18**, 780.
 RODGER (J. W.). Voy. T. E. THORP.
 ROHRIG (H.). Voy. K. AUWERS.
 ROESSING (A.). Sur l'emploi du carbonate ammoniac dans l'analyse des eaux, **18**, 1255.
 ROGERS (E. F.). Voy. Th. W. RICHARDS.
 ROGOFF (M.). Sur un dérivé de l'acide phthalique, **18**, 1101. — Structure des éthers phthaliques et succiniques de l'eugénol, **18**, 1002, 1146. — Sur quelques anilides de l'acide phthalique, **18**, 1087.
 ROGOYSKI (K.) et G. TAMMANN. Sur les changements de volumes adiabatiques de solutions, **18**, 811.
 RONDE (G.). Voy. W. DE MILLER.
 ROLFE (G. W.) et G. DEFFEN. Sur l'hydrolyse de l'amidon par les acides, **18**, 937.
 ROMIJN (Dr G.). Dosage du méthanal, **18**, 602, 864. — Détermination iodométrique du sucre, **18**, 1279.
 ROSE-INNES (J.). Sur les isothermes de l'isopentane, **18**, 1069.
 — Voy. E. P. PERMAN et W. RAN-SAY.
 ROSENSTIEHL (A.). Sur le préteudo tétrachlorhydrate de leucaniline; réponse à M. Miolati, **17**, 98, 125. — Comparaison entre les imino-éthers et les rosanilines; réponse à M. Miolati, **17**, 373. — De la solubilité de la matière colorante rouge des vins et de la stérilisation des moutis de fruits, **17**, 523.
 ROSSI (G.). Voy. A. MIOLATI.
 ROSZKOWSKI (J.). Sur les combinaisons organiques qui empêchent la précipitation des hydrates insolubles de fer, de nickel et de cuivre, **18**, 692.
 ROTH (D. M.). Voy. Th. H. NORTON.
 ROTH (F.). Pseudocumylchlorophosphine et ses dérivés, **18**, 763.
 ROTHMUND (V.). Influence de la pression sur la vitesse de réaction, **18**, 612.
 ROUSSET (L.). Action du chlorure d'éthylloxyle sur le naphthalène et les éthers-oxydes des naphthols en présence de AlCl_3 , **17**, 309. — Sur les acétones dérivées du naphthalène.

- 17, 313.** — Sur l'essence de bois de cèdre, **17, 485.** — Action du chlorure d'éthylalxyle sur le diphenyle en prés. de AlCl_3 , **17, 809**; — sur l'éthyl- α -naphтол en prés. de AlCl_3 , **17, 811.** — Réaction de Perkin appliquée à quelques aldéhydes de la série du naphthalène, **17, 812.**
- ROUVIER (G.).** Sur la fixation de l'iode par les amidons de blé et de riz, **17, 462.**
- RÜDEL (Fr.).** Voy. L. WOLFF.
- RUEDIGER (A. P.).** Voy. H. P. CADY.
- RUFF (O.).** Voy. O. PILOTY.
- RÜGHEIMER (L.) et M. HANKEL.** Sur la durènequinone et l'action des amines sur les quinones, **18, 35.** — Durènequinone, **18, 38.**
- RUEHMANN (S.).** Sur la formation des pyrimidones, **18, 861.** — Action de l'hydroxylamine sur l'éther dicarboxyglutaconique, **18, 1032.** — Remarque sur l'action de l'hydroxylamine sur l'éther dicarboxyglutaconique, **18, 1203.** — Contribution à l'étude des acides β -cétoniques, **18, 1304.**
- RUEHMANN (S.) et A. S. HEMMY.** Contribution à l'étude des pyrimidines, **18, 1107.** — Recherches sur l'éther dicarboxyglutaconique, **18, 1202.** — Contribution à l'étude des acides β -cétoniques, **18, 1305.**
- RUMPEL (H.).** Action de la bromacétophénone sur la strychnine, **18, 1112.**
- RUMPF (O.).** Voy. R. F. WEINLAND.
- RUPE (H.).** Sur quelques dérivés de l'acide anthranilique, **18, 1009.**
- RUPE (H.) et J. VSECKA.** Combinaisons phénylhydraziniques, **18, 1012.**
- RUSPACCIARI (G.).** Combinaison mercapturique de l'urée et de ses sels, **18, 869.**
- RUSSEL (L.).** Voy. H. B. DIXON.
- RYDBERG (J. H.).** Etudes sur les poids atomiques, **18, 1233.**
- les divers sels basiques du cuivre et sur l'hydrate cuivrique brun, **17, 894.** — Déterminations thermochimiques relatives aux composés cuivriques, **17, 1034.**
- SABATIER (P.) et J. B. SENDERENS.** Action du nickel sur l'éthylène, **17, 464, 843.** — Synthèse de l'éthane, **17, 843.**
- SABBATANI (L.).** Sur les sulfate et chlorure de cuivre et d'ammonium, **18, 1194.**
- SABOTINI (L.).** Sur quelques dérivés de l'éther propionylpropionique, **18, 956.**
- SAKURAI (J.).** Sur la conductibilité moléculaire de l'acide aminosulfonique, **18, 647.** — Conductibilité électrique de l'acide aminosulfonique, **18, 690.**
- SALZER (Th.).** Une théorie de l'eau de cristallisation, **18, 80.** — Sur l'o-éthylbenzoate de calcium; théorie de l'eau de cristallisation, **18, 770.** — Sur quelques sels de l'acide phthalique et ma théorie de l'eau de cristallisation, **18, 1213.**
- SANINIS (J. L.).** Voy. H. S. GRINDLEY.
- SBURLASI (G.).** Voy. CR. DE NEGRI.
- SCACCHI (E.).** Déterminations cristallographiques de dérivés des acides nitrophénylcinnamiques, **18, 1160.**
- SCHACHT (W.).** Sur l'éthylénethiourée et la triméthylénethiourée, **18, 1306.**
- SCHAEFER (J.).** Voy. H. KILIANI.
- SCHAEER (Ed.).** Action de la morphine et de l'acétanilide sur des mélanges de sels ferriques et de ferrocyanure de potassium, **18, 64.**
- SCHAEFFER (H. A.) et E. F. SMITH.** Sur l'hexabromure de tungstène, **18, 617.**
- SCHALL (C.).** Désulfuration de l'acide résorcinedithiocarbonique, **18, 359.** — Sur le pentaphénylbisguanide, **18, 1228.**
- SCHANDER (A.).** Voy. M. FREUND.
- SCHAPOSCHNIKOFF (W.).** Voy. F. KEHRMANN.
- SCHARWIN (W.).** Voy. V. MEYER.
- SCHEDLER (A.).** Voy. R. NIETZKI.
- SCHERPENZEEL (I. van).** Sur le nitrile *p*-chlorobenzofique, **17, 1044.**
- SCHUEURER-KESTNER (A.).** Remarques à propos d'une note relative à l'oxydation du sulfure de sodium par l'électrolyse, **17, 99.** — Ouvrage ayant pour titre: Pouvoir calorifique des combustibles solides, liquides et gazeux, **17, 335.**
- SCHY (L. T. C.).** Méthyl- et diméthylamides de l'acide β -naphtalènesulfonique, **17, 1043.**
- SCHICKLER (P.).** Voy. R. WALTHER.
- SCHIFF (F.).** Voy. J. HERZIG.

SAAM (E.). Voy. V. MEYER.

SABANEJEFF (A.). Sur l'existence d'isomères purement chimiques parmi les composés de la chimie minérale, **18, 642.** — Sur l'acide tungstique colloïdal, **18, 1252.**

SABATIER (P.). Sur l'acide nitrosodisulfonique bleu et sur quelques-uns de ses sels, **17, 782.** — Action de l'hydrate cuivrique sur les dissolutions de nitrate d'argent: sel basique argento-cuivrique, **17, 833.** — Sur

- SCHIFF (H.). Pouvoir rotatoire de l'acide tannique, **18**, 250. — Constitution de l'acide tannique, **18**, 965. — Sur la furfurobenzidine, **18**, 1328.
- SCHIFF (H.) et U. MONSACCHI. Préparation de l'acide cyanurique au moyen de l'hydroxyloxamide, **18**, 232.
- SCHIFF (H.) et A. OSTROGOVICH. Uramides, uréthanes et oxaméthanes des *p*- et *m*-phénylènediamines, **18**, 468.
- SCHIFF (R.) et C. BERTINI. Synthèse de quelques éthers dihydrodicétopyrrolicarboniques substitués au moyen de l'éther oxalacétique et des aldéhydo-amines, **18**, 859. — Action de l'éther oxalacétique sur les bases aromatiques du type de l'aldéhyde-ammoniaque, **18**, 1268.
- SCHIFF (R.) et M. BETTI. Sur les produits de condensation de la méthylisoxazolone avec les aldéhydes et l'acétone, **18**, 1099.
- SCHIFF (R.) et G. VICIANI. Remarques sur les isoxazolones, **18**, 1050. — Recherches sur le groupe des isoxazolones, **18**, 1272.
- SCHIFFER (Th.). Voy. K. AUWERS.
- Voy. K. AUWERS et F. SCHLOSSER.
- Voy. K. AUWERS et W. SINGHOF.
- SCHILLING (W.). Synthèse de l'*o*-anisyl- et de la *p*-anisyl-dihydroquinazoline, **18**, 49.
- SCHLAGDENHAUFFEN (F.). Sur les impuretés des cuivres bruts, **17**, 1006.
- SCHLEUSSNER (K.). Voy. J. THIELE.
- SCHLOESING (Th.). Uniformité de la répartition de l'argon dans l'atmosphère, **17**, 155. — Sur les fermentations en milieu composés de particules solides, **17**, 1047.
- Voy. P. REGNARD.
- SCHLOSSER (F.). Voy. K. AUWERS.
- Voy. K. AUWERS et Th. SCHIFFER.
- SCHLOSSMANN (A.). Sur le lait d'ânesse, **18**, 1246.
- SCHMIDT (E.). Sur la scopoline, **18**, 499. — Sur les alcaloïdes des graines de lupin, **18**, 1116. — Recherches physiologiques sur trois thio-urées isomériques, **18**, 1305. — Sur la salicine et ses dérivés, **18**, 1342.
- SCHMIDT (J.). Action de l'ammoniaque, de la phénylhydrazine, de la chaleur sur les éthers β - et γ -dibenzoylsucciniques, **18**, 421.
- Voy. L. KNORR.
- SCHMIDT (R.). Voy. F. TIEMANN.
- SCHMIDT (R. E.) et L. GATTENMANN. Sur les dérivés hydroxylaminiques de l'antraquinone, **18**, 570.
- SCHMIDEL (M.). Voy. A. HANTZSCH.
- SCHNELL (L. C.). Voy. P. FRIEDLAENDER.
- SCHÖNE (G.). Voy. F. MYLUS et F. FÖRSTER.
- SCHOLL (R.). Sur les préparations du bromure de cyanogène, du monobromo- et du dibromométhane, **18**, 28. — Réponse à M. Tschernitz au sujet du bromure de cyanogène, **18**, 342. — Essai de synthèse du nitroacétonitrile, **18**, 342. — Sur une synthèse de dérivés isoxanziniques à partir des aldéhydes cétones et des isonitrosocétones, **18**, 1053.
- SCHOLL (R.) et M. BAUMANN. Étude de la méthyl-1-oximidoéthyl-3-oxazolonoxime-2, **18**, 1052.
- SCHOLTZ (M.). Sur la béthirine, **18**, 466.
- SCHOONJANS (A.). Sur l'éther anisyl-acétylacétique et ses dérivés, **17**, 928.
- SCHOU (D.). Sur un nouveau sel double de platosemidiamine, **18**, 634.
- SCHRADEN (G. M. J.). Sur l'éther brométhylque du xylénol, **18**, 348.
- SCHRAMM (M.). Influence de l'acide bromhydrique sur le butylallylméthylcarbinol, **18**, 387.
- SCHREINER (O.). Voy. L. KAHLENBERG.
- SCHROETER (G.). Voy. R. ANSCHUTZ.
- SCHTCHOUKAREFF (A.). Répartition d'une substance entre deux dissolvants, **18**, 76.
- SCHULTEN (A. de). Essais de production de composés isomorphes avec la kainite et d'un composé isomorphe avec la tachyhydrite, **17**, 165. — Production de carnallites bromées de potassium et d'ammonium, **17**, 167. — Existe-t-il un chlorure ou un bromure double hydraté de sodium et de magnésium? **17**, 169. — Reproduction artificielle de la norchypite, de la gaylussite et de la pirssonite, **17**, 323.
- SCHULTZ (O. W.). Action de l'hydroxylamine sur les corps nires, **18**, 344.
- Voy. A. HANTZSCH.
- SCHULZE (E.). Sur la diffusion de la glutamine dans le règne végétal, **18**, 302. — Sur les produits azotés dérivant des matières albuminoïdes dans les plantules de quelques espèces de conifères, **18**, 687. — Sur l'apparition variable de quelques substances azotées cristallisables dans les plantes en germination, **18**, 687.
- SCHULZE (H.). Voy. L. GATTENMANN.
- SCHUR (H.). Voy. R. BURIAN.
- SCHÜTZENBERGER (P.). Notice sur l'ouvrage de M. Schürer-Kestner, intitulé: Pouvoir calorifique des combustibles solides, liquides et gazeux, **17**, 335.
- SCHÜTZENBERGER (P.) et O. BOUDOUARD. Sur les terres du groupe yttrique

- contenues dans les sables monazités, **17**, 158. — Recherches sur les terres contenues dans les sables monazités, **17**, 461.
- SCHUTTEN (C.). Sur les dérivés mercuriques halogénés de l'antipyrine, **17**, 957. — Différenciation des alcaloïdes au moyen de leurs précipités microcristallins, **17**, 1045.
- SCHWARTZ (H. P.). Voy. M. FREUND.
- SCOTT (A.). Le poids atomique du carbone, **18**, 978. — Nouveaux sulfates isomorphes de la série magnésienne, **18**, 980.
- SEDLACEK (E.). Voy. W. MARCKWALD.
- SEELIGER (A.). Voy. R. MEYER.
- SEIDEL (H.). Voy. F. ULZER.
- SEIDEL (O.). Voy. F. FÖRSTER.
- SEITHER (E.). Voy. W. MUTHMANN.
- SEITZ (C.). Sur l'acide *m*-nitrodiazotoluénique, **18**, 1046.
- SILIVANOFF (Th.). Action de l'acide hypochloreux sur l'iode de potassium, **18**, 737.
- SELL (W. J.). Etude sur l'acide citrazinique, **18**, 151.
- SEMBRITZKI (K.). Sur la malonyldiéthylurée et sur l'acide 1.3-diéthylurique, **18**, 1206.
- SENNLER (F.). Voy. F. TIEMANN.
- SENDERENS (J. B.). Nouvelles recherches sur les précipitations métalliques, **17**, 271. — Précipitation du chlorure cuivrique par l'aluminium. Réponse aux remarques de M. Tommasi, **18**, 584.
- Voy. P. SABATIER.
- SESTINI (F.) et L. SESTINI. Fermentation ammoniacale de l'acide urique, **18**, 124.
- SESTINI (L.). Voy. F. SESTINI.
- SESTINI (Q.). Sur la rancidité de l'huile d'olives, **18**, 1024.
- SEUBERT (K.). L'unité des poids atomiques, **18**, 689.
- SEYBERTH (H.). Sur la ditolyimine, **18**, 366, 648.
- SEYEWETZ (A.) et P. SISLEY. La chimie des matières colorantes artificielles, **17**, 848, 1053.
- SEZINSKI (W.). Voy. W. HEMPEL.
- SHARWOOD (W. J.). Dosage du cyanogène par l'azotate d'argent en employant l'iode de potassium et l'ammoniaque comme indicateurs, **18**, 1197.
- SHENSTONE (W. A.). Propriétés de quelques corps amenés à un extrême degré de pureté, **18**, 978.
- SHIELDS (S.). Voy. L. MOND et W. RAMSAY.
- SHOBER (W. B.). Action de l'acide sulfurique sur l'anisole, **18**, 465.
- SHOBER (W. B.) et H. E. KIEFER. Action de certains alcools sur l'acide *m*-diazoxylènesulfonique asymétrique, **18**, 1096.
- SIEGFRIED (M.). Sur le phosphore organique contenu dans les laits de vache et de femme, **18**, 943.
- SILBER (P.). Voy. G. CIAMICIAN.
- SIMON (L.). Sur la constitution des glucoses, **17**, 97.
- SINGER (M.). Voy. A. HANTZSCH.
- SINGHOF (W.). Voy. K. AUWERS.
- Voy. K. AUWERS et TH. SCHIFFER.
- SISLEY (P.). Sur les produits de condensation de la saccharine avec les phénols, **17**, 821.
- Voy. A. SEYEWETZ.
- SLAWINSKI (K.). Action de la quinoïne sur le chlorhydrate de menthène, **18**, 722.
- SMITH (Cl.). Voy. C. F. CROSS et E. J. BEVAN.
- SMITH (E.). Voy. H. JENKINS.
- SMITH (E. F.). Voy. A. L. BENKERT.
- Voy. CH. FIELD.
- Voy. J. KELLEY.
- Voy. H. A. SCHAFER.
- Voy. W. T. TAGGART.
- SMITH (E. S.). Action de l'acide azotique sur le triphénylméthane, **18**, 1142.
- SMITH (J. K.) et J. W. TOWERS. Appareil pour l'analyse des gaz, **18**, 1057.
- SMITH (W. A.). Etudes sur les électrodes en peroxydes, **18**, 1285.
- SNAPE (L.). Emploi de l'azoture de magnésium comme agent de substitution, **18**, 1026.
- SNAPE (L.) et A. BROOKE. L'amerone de Laurent, **18**, 1017.
- SÖDERBAUM (H. G.). Action de l'acétylène sur les sels de cuivre, **18**, 1029, 1030. — Emploi de l'acétylène dans l'analyse quantitative, **18**, 1030.
- SOLDAINI (A.). Sur les alcaloïdes du lupin blanc, **18**, 1117, 1232.
- SOLDAINI (A.) et E. BERGE. Analyse de l'essence de citron, **18**, 1021, 1233, 1280.
- SPENCER (G. L.). Remarques sur la caféine, **18**, 1078.
- SPEZIA (G.). Action de l'eau sous pression sur le quartz, **18**, 1130.
- SPICA (M.). Falsification du sumac et son analyse, **18**, 1357.
- SPIRO (K.) et A. ELLINGER. L'antagonisme des agents accélérateurs et retardateurs de la coagulation du sang et l'immunité vis-à-vis de la peptone, **18**, 1242.
- SPRENGER (H.). Voy. C. PAAL.
- SPRING (W.). Spectre d'absorption de quelques corps organiques incolores ses relations avec la structure moléculaire, **17**, 726. — Sur l'hydrolyse du chlorure ferrique, **17**, 1033

- SQUINN (Ed. R.). Pycnomètre perfectionné, **18**, 657. — Sur le dosage de l'acétone, **18**, 734.
- STACKELBERG (E. DE.). Chaleur de dissolution du chlorure de sodium, **18**, 614. — Influence de la pression sur la solubilité, **18**, 819.
- STELZNER (R.). Voy. S. GABRIEL.
- STEPHENS (F. R.). Voy. W. H. SYMONS.
- STERN (A. L.). Voy. C. O'SULLIVAN.
- STEVENS (H. P.). Voy. F. D. CHATTAWAY.
- STIEGELMANN (ARM.). Sur l'acide *p*-bromodiazobenzénique, **18**, 1048.
- STIEGLITZ (J.). Sur la transposition moléculaire de Beckmann, **18**, 184.
- STINGELIN (Fr.). Sur l'acide *o*-diazotoluénique et sur les acides chlorodiazobenzéniques, **18**, 1048.
- STOBBE (H.). Condensation des éthers itaconiques γ -disubstitués avec les aldéhydes et les cétones, **18**, 681.
- STOCK (A.). Voy. E. BECKMANN et M. GALLAS.
- Voy. O. PILLOT.
- STOEGER (E.). Voy. M. NENCKI.
- STOHR (C.). Sur les pyrazines et les pipérazines, **18**, 885.
- Voy. P. BRANDES.
- STÖRMER (R.) et H. BROCKERHOF. Sur le *p*-nitrophénacétol et une synthèse de la 2-méthylènemorpholine, **18**, 1174.
- STÖRMER (R.) et BARON V. DE LEPEL. Sur quelques amines secondaires mixtes aliphatiques, **18**, 117.
- STÖRMER (R.) et F. PRALL. Sur les aminocétals substitués et la préparation de quelques homologues de la bétaine et de la choline, **18**, 1141.
- STÖRMER (R.) et O. RICHTER. Sur la nitration de la coumarone, **18**, 1276.
- STOFFEL (Fr.). Voy. R. OTTO.
- STOKES (H. N.). Sur l'acide tétraméthaphosphinique, **18**, 190.
- STOKLASA (J.). Etude sur la chlorophylle, **17**, 520. — Sur l'importance physiologique de la lécithine chez la plante, **18**, 809.
- STOLZ (Fr.). Voy. L. KNORR.
- STONE (G. C.). Solubilité du sulfure de bismuth dans les sulfures alcalins, **18**, 617.
- STONE (G. C.) et D. A. VAN INGEN. Sur les ferricyanures de zinc et de manganèse, **18**, 1196.
- STONE (W. E.). Sur le dosage des hydrates de carbone dans les aliments, **18**, 937, 1357.
- STONE (W. E.) et W. H. BAIRD. Sur la présence du raffinose dans le sucre de betteraves d'origine américaine, **18**, 680.
- STRACCIATI (E.). Voy. A. BARTOLI.
- STRUVE (M.). Les combinaisons de l'acide phosphorique avec la magnésie, **18**, 1250.
- SUAIS (M.). Produits de l'action du benzhydrol diamidé et tétraméthyle sur les acides sulfaniliques *para* et *méto*, **17**, 517.
- SUDBOROUGH (J. J.). — Recherches dans la série de stilbene, **18**, 872.
- SUDBOROUGH (J. J.), P. G. JACKSON et L. L. LOYD. Acides benzoïques di-orthosubstitués. Hydrolyse des benzamides substituées, **18**, 877.
- SUMMERS (B. S.). Sur le dosage du carbone dans le fer doux, **18**, 623.
- SUTHERLAND (W.). Transformations spontanées de l'oxygène en ozone, **18**, 1286.
- SWARTS (F.). Sur la réfraction atomique du fluor, **17**, 1005. — Sur quelques dérivés fluorobromés en C, **17**, 1005, 1008.
- SWARTZ (S. E.). Action de l'éthylate de sodium sur les bromamides, **18**, 965.
- SYMONS (W. H.) et F. R. STEPHENS. Sur le dosage volumétrique de l'acide carbonique, **18**, 10.
- SZARVASY (E.). Action du méthanol sur l'azoture de magnésium, **18**, 645. — Dosage volumétrique de l'arsenic, **18**, 674. — Sur le méthylate de magnésium, **18**, 865. — Sur le monoséléniure d'arsenic et la densité de vapeur du sélénium, **18**, 1091.
- SZARVASY (E.) et C. MESSINGER. Sur la grandeur moléculaire des composés simples de l'arsenic, **18**, 1193.

T

- TAEUBER (E.) et F. WALDER. Sur le brun Bismarck, **18**, 1274.
- TAGGART (W. T.) et E. F. SMITH. Sur la séparation du manganèse et de l'acide tungstique, **18**, 626.
- TALBOT (H. P.). Sur la volatilité du chlorure ferrique, **18**, 531.
- TALBOT (H. P.) et A. G. WOODMAN. Analyse d'un rail de fer provenant d'une galerie d'une ancienne mine de houille, **18**, 672.
- TALMADGE (J. M.). Iodure double de potassium et de plomb, **18**, 1036. — Solubilité des solides dans les vapeurs, **18**, 1189.
- TAMMANN (G.). Du rôle de la pression osmotique dans le fonctionnement du rein, **18**, 687.
- Voy. A. BOGOSIAWLENSKI.
- Voy. K. ROGOTSKI.
- TANATAR (S.). Sur le succinate d'hydroxylamine, **18**, 988.
- TANRET (Ch.). Sur les coefficients de partage de AzOH entre l'eau et le

- ther, 17, 340, 388. — Produits élaborés par l'aspergillus niger, 17, 340. — Action des acides azotique, sulfurique, chlorhydrique et phosphorique étendus sur les azotates en présence de l'éther, 17, 497. — Allocation nécrologique résumant les travaux de Paul Schützenberger, 17, 737. — Recherches sur la membrane cellulaire des champignons, 17, 774. — Sur les glucosines, 17, 801. — Sur le chlorhydrate de glucosamine, 17, 802. — Action des azotate, sulfate, chlorhydrate et phosphate d'ammonium sur l'aspergillus niger, 17, 914. — Recherches sur les champignons, 17, 921. — Sur la décomposition de l'hydrate de chloral en solution alcaline par MnO^+K , 17, 1011. — Sur la présence de la chitine dans certains lichens, 17, 1012.
- TARDY (E.). Sur l'essence de fenouil amer, 17, 580, 620.
- TARUGI (N.). L'amalgame de platine et son application à la chimie analytique, 18, 87. — Sur la préparation du ferriyanure d'ammonium, 18, 200. — Action de l'acide thioacétique sur les solutions des sels métalliques, 18, 1137. — L'arséniate de chrome, 18, 1251.
- TARULLI (G.). Emploi de l'électrolyse des sels de cuivre dans la détermination du sucre, 18, 1023.
- TARULLI (G.) et M. CUBEDDU. Réduction de quelques sucres par voie électrolytique, 18, 1023.
- TASSILLY (E.). Sels basiques de cadmium, 17, 588, 721. — Sur quelques propriétés de la caféine, 17, 596. — Sur le dosage de la caféine dans le café, 17, 761. — Nouveau procédé de dosage de la caféine dans le café, 17, 766. — Sels basiques de magnésium, 17, 961.
- TAUSSIG (R.). Voy. P. FRIEDLAENDER.
- TAVERNE (H. J.). Action de l'acide azotique sur les phényléthanéméthylamide et phénylpropanéméthylamide, 17, 732. — Action de l'acide azotique sur les amides benzoïque, phénylacétique et phénylpropionique, 17, 1044.
- TAYLOR (A. E.). Sur les piles irréversibles, 18, 662.
- TAYLOR (E. F.). Etude sur la loi des masses, 18, 977, 1189.
- TAYLOR (R.). Acide hypoiodeux, 18, 1291.
- TCHITCHKINE (A.). Voy. M. KONWALOFF.
- Voy. W. MARKOWNIKOFF.
- TELLER (G. L.). Remarques sur les propriétés des matières protéiques solubles dans l'alcool, provenant du blé et de quelques autres céréales, 18, 512.
- TENNILLE (G. F.). Sur le dosage des graisses solides dans le saindoux, 18, 734.
- TESSARIN (U. Z.). Dissociation électrolytique des solutions dans l'acide formique, 18, 183.
- THADDEEFF (C.). Dosage de l'acide borique à l'état de fluoborate de potassium, 18, 1254.
- THAN (C. de). Méthode de compensation en gazométrie, 18, 658.
- THESEN (J. E.). Sur le phénylglycolle et l'acide phénylglycolle-o-carbonique et leur sort dans l'organisme animal, 18, 1238.
- THIELE (E.). Voy. L. VANINO.
- THIELE (J.). Constitution de la nitramide, 18, 1025.
- THIELE (J.) et K. SCHLEUSSNER. Sur le diaminophénylosotriazol, 18, 796.
- THIEMICH (J.). Sur la pipéronylpicoline, 18, 1175.
- THIERFELDER (H.). Voy. G. H. F. NUTTALL.
- THIERRY (M. de). Dosage de l'ozone atmosphérique au Mont-Blanc, 17, 640.
- THOMAS (G.). Voy. S. YOUNG.
- THOMAS (S.). Voy. R. DE FORCRAND.
- THOMAS-MAMERT (R.). Constitution des dérivés aminofumariques et aminomaléiques, 17, 60.
- THOMPSON (E. T.). Voy. E. D. CAMPBELL.
- THOMS (H.). Sur l'onocérine, 18, 723. — Principes de la racine de l'ononis spinosa, 18, 1118. — Sur la phytostérine, 18, 1118.
- THORPE (T. E.). Les prétendus hydrates de l'alcool isopropylique, 18, 1131.
- THORPE (T. E.) et J. W. RODGER. Viscosité des mélanges de liquides, 18, 978.
- THUDICHUM (J.). Réaction de la bilirubine avec l'iode et le chloroforme, 18, 511.
- TIEMANN (F.). Sur la méthoéthylheptanoldide fondant à 64° (méthylcétone de l'acide homoterpénylique), 18, 336. — Sur la constitution de l'acide isocamphoronique, 18, 410. — Sur le camphre, 18, 907, 910, 915, 916. — Voy. F. MAHLA.
- TIEMANN (F.) et R. SCHMIDT. Synthèse de la pulégone en partant du citronellal, 18, 897. — Isomérisie optique dans la série du citronello, 18, 898.
- TIEMANN (F.) et F. SEMMLER. Sur les acides tanacétoniques, 18, 901. — Sur le pinène, 18, 923.

- TINGLE (J. B.). Action de l'oxalate d'éthyle sur le camphre, **18**, 1108.
- TISCHTSCHENKO (W.) et A. DIAKONOV. Action de l'amalgamé d'aluminium sur les alcools, **18**, 11.
- TITHERLEY (A. W.). Dérivés de substitution de l'amidure de sodium, **18**, 979. — Amidure de rubidium, **18**, 980.
- Voy. K. AUWERS.
- TIXIER (A.). Appareil à distillation fractionnée, **17**, 339.
- TIXIER (A.) et CHENAL-FERRON-DOULHET et C^{ie}. Nouvel appareil à fractionnement pour les laboratoires et l'industrie, **17**, 392.
- TOLLENS (B.). Sur la méthylène-urée, **18**, 344.
- Voy. W. HENNEBERG.
- TOLLOZKO (S.). Influence de l'affinité chimique sur la solubilité, **18**, 819. — Sur les abaissements de solubilité, **18**, 820. — Sur l'oxydation du menthomenhène, **18**, 862.
- TOLOMEI (G.). Contribution à l'étude du carbone, **18**, 1129.
- TOMBECK (D.). Sur les combinaisons des sels métalliques avec les bases organiques, **17**, 726.
- TOMMASI (D.). Nouvel accumulateur électrique, **17**, 211. — Sur la loi des constantes thermiques, **17**, 438. — Remarques relatives à la note de M. Senderens intitulée : « Recherches sur les précipitations métalliques », **17**, 440. — Remarques sur la note de M. Franchot intitulée : « Sur l'hydrogène naissant », **17**, 961. — Sur la théorie thermochimique de la pile à électrodes de charbon, **17**, 963.
- TORRE (C. E. della). Nouvel uréomètre pour cliniques, **18**, 1121.
- TORREY (H. A.). Fixation de l'oxygène sur le tétrabromofurfure, **18**, 1168.
- Voy. C. L. JACKSON.
- TOWER (O. F.). Différence de potentiel à la surface de contact de solutions diluées, **18**, 662. — Etudes sur les électrodes en peroxydes, **18**, 1284.
- TOWERS (J. W.). Voy. J. K. SMITH.
- TRAUBE (H.). Remarques sur le principe posé par M. Walden au sujet des caractères des inverses optiques, **18**, 177. — Sur la forme cristalline des corps actifs, **18**, 641.
- TRAUBE (J.). Sur les rapports existant entre la réfringence et la densité, **18**, 305. — Sur les réfractions atomiques du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et des halogènes, **18**, 521. — Sur les réfractions atomiques de l'azote, **18**, 526. — Sur la détermination du poids moléculaire des liquides homogènes, **18**, 641.
- TRAUBE (W.) et E. HOFFA. Sur l'acide hydrazidoacétique, **18**, 338.
- TREUBERT (F.). Voy. L. VANINO.
- TREVOR (J. E.). Systèmes osmotiques, **18**, 1189.
- TRILLAT (A.). Sur le chloral au point de vue industriel, **17**, 230. — Le méthanal et ses applications pour la désinfection des locaux contaminés, **17**, 256.
- TROGER (J.) Voy. H. BECKURTS.
- TROGER (J.) et F. HOLM. Sur les sulfones-cétones de la série du naphthalène, **18**, 1211.
- TROGER (J.) et W. VOIGTLAENDER-TETZNER. Sur l'acide toluène-sulfonique, **18**, 874.
- TROWBRIDGE (P. F.). Sur les périclures de pyridine, **18**, 1101.
- TROWBRIDGE (P. F.) et O. C. DORR. Sur les produits d'addition halogénés de la pyridine, **18**, 1170.
- TRUFFAUT (G.). Voy. A. HÉBERT.
- TRYLLER (H.). Sur une nouvelle machine de laboratoire, **18**, 1185.
- TSCHERNIAK (J.). Remarques sur la note de R. Scholl relative à la préparation du bromure de cyanogène, **18**, 342.
- TSCHERNIAK (G. P.). Sur la nature des gaz qui se dégagent de deux minéraux du Caucase renfermant du sélénium, **18**, 1249.
- TSCHIRCH (A.). Sur la chimie de la chlorophylle, **18**, 302.
- TUCKER (C. W.). Voy. A. A. NOTER.
- TURI (G.). Analyse de quelques variétés de serpentine, **18**, 1255.
- TUTTON (A. E.). Constantes de réfraction des sels cristallisés, **18**, 877. Etude comparative des sels cristallins de potassium, de rubidium et de césium, **18**, 1128.

UHLENHUTH (R.). Recherches sur les isoxazolones, **18**, 1014.

ULKE (T.). Sur les progrès de l'électrometallurgie du cuivre aux Etats-Unis, **18**, 830.

ULLMANN (G.). Sur le naphthocyclohexane et ses produits de condensation, **18**, 1060.

ULZER (F.) et R. DEFRIS. Sur la manière de se comporter des acides résineux de la gomme-laque et feuilles dans la séparation des acides gras et des acides résineux, d'après

- les méthodes de Gladding et Twit-
chell, **18**, 1335.
- ULZER (F.) et H. SEIDEL. Sur l'acide
lactique, **18**, 1136.
- UNGER (K.) Voy. W. KERP.
- UNGER (O.). Sur les dérivés de la
benzo-*p*-thiazine, **18**, 848.
- URBAIN (G.). Recherches sur les acé-
tylacétonates des séries uranique,
didymique, etc., **17**, 98.
- URBAIN (G.) et L. BUDISCHOVSKY. Re-
cherches sur les sables monazités,
17, 724.
- USTER (R.). Pseudocumylchlorophos-
phine et ses dérivés, **18**, 763.
- V**
- VAHLEN (E.). Sur l'acide désoxycho-
létique, **18**, 1241.
- VANDELDE (A. J. J.). La germina-
tion des spermatophytes. Morpholo-
gie et physiologie, **17**, 896. — Sur
un nouvel appareil à purifier les
gaz, **18**, 1057. — Influence des
réactifs chimiques et de la lumière
sur la germination des graines, **18**,
1062.
- VANINO (L.). Application de l'eau oxy-
génée au dosage de l'arsenic, de
l'antimoine et du bismuth, **18**, 1253.
— Sur les peroxydes des acides,
18, 1267.
- VANINO (L.) et E. THIELE. Peroxydes
d'acides et leur action sur les corps
réducteurs, **18**, 334.
- VANINO (L.) et F. TREUBERT. Détermi-
nation quantitative des sels de mer-
cure, **18**, 1262.
- VAUBEL (W.). Détermination de la
composition des xylidines du com-
merce, **18**, 1208.
- VENABLE (E. P.) et CH. BASKERVILLE.
Sur les oxalates de zirconium, **18**,
670.
- VERLEY (A.). Action des alcalis sur le
citral. Préparation de la méthylhep-
ténone, **17**, 175. — Sur une modifi-
cation de la méthode Friedel et
Crafts permettant d'obtenir des ren-
dements élevés dans les synthèses
faites à l'aide du chlorure d'alumi-
nium, **17**, 906.
- VERNEUIL (A.). Voy. G. WYROUBOFF.
- VÈZES (M.). Sur un nouveau sel pla-
tineux mixte, **17**, 935.
- VIARD (G.). Sur la vitesse de la réduc-
tion de l'acide chromique par l'acide
phosphoreux, **17**, 213.
- VIGIANI (G.). Voy. R. SCHIFF.
- VIEILLE (P.) Voy. M. BERTHELOT.
- VIGNOLO (G.). Base de l'hypnoacé-
tine et de ses dérivés, **18**, 969.
- VIGNON (L.). Sur une cause d'oxyda-
tion des filés or faux, **17**, 441. —
Appareil pour l'analyse industrielle
des gaz, **17**, 832. — Sur un point
de la théorie de la teinture, **17**, 890.
- VILLARD (P.). Combinaison de l'argon
avec l'eau, **17**, 91.
- VILLE (J.) et J. MOITESSIER. Sur
quelques combinaisons de la phé-
nylhydrazine avec les chlorures
métalliques, **17**, 733.
- VILLIERS (A.). Sur un procédé d'oxy-
dation et de chloruration, **17**, 675.
— Destruction des matières orga-
niques en toxicologie, **17**, 678.
- VILLIOER (V.) Voy. Ad. BAEYER.
- VIOLLE (J.). Un étalon photométrique
à l'acétylène, **17**, 321.
- VISSER (H. L.). Produits de substitu-
tion halogénés de la salicine et
leurs dérivés, **18**, 1343.
- VITALI (D.). Sur la teneur en sodium
de l'aluminium du commerce, **18**,
951. — Détermination de l'ammo-
niac libre et des sels ammonia-
caux dans les cas d'intoxication,
18, 953. — Présence du chlore à
l'état de combinaison organique
dans l'urine, **18**, 1356. — Recherche
du brome organique dans l'urine,
18, 1356.
- VITTENET (H.). Sur une action oxy-
dante du camphre α -monochloré,
17, 705.
- VOIGTLAENDER-TETZNER (W.). Voy. J.
TROEGER.
- VOLHARD (J.). Sur l'éther diphenyl-
acétylacétique, **18**, 597.
- VONGERICHTE (E.). Sur l'hydrate de
méthylmorphinium, **18**, 723. — Sur
la méthylpseudomorphine et ses
relations avec la pseudomorphine
et la morphine, **18**, 804.
- VORLAENDER (D.). Synthèses de dé-
rivés hydrogénés de la résorcine,
18, 772. — Action de la benzal-
déhyde sur les cétones, **18**, 1322.
- VORLAENDER (D.) et J. ERIG. Sur les
alcoylhydrorésorcines, **18**, 771.
- VORLAENDER (D.) et F. KALKOW. Hy-
drogénation de l'orcine, **18**, 1150. —
Sur la benzalpinacoline, **18**, 1323.
- VORLAENDER (D.) et A. KNOTSCH. Sur
les acides δ -cétoniques, **18**, 739.
- VOSS (A.). Sur l'acide o-nitrodiazo-
benzénique, **18**, 1047.
- VOSWINCKEL (H.). Voy. C. LIEBERMANN.
- VOTOCEK (E.). Condensation du mé-
thylfural avec la phloroglucine,
18, 1050.
- VŠETECKA (J.). Voy. H. RUPE.

W

- WAALS (J. D. van der). Sur les caractères qui décident de l'allure de la courbe de plissement dans le cas d'un mélange de deux substances, **18**, 417.
- WAGNER (E.). Sur l'oxydation des composés aromatiques ayant comme chaînes latérales l'alléyle et le propényle, **18**, 707.
- Voy. J. GODLEWSKY.
- Voy. J. MAJEVSKY.
- WAGNER (M.). Vitesse de décomposition des acides sulfazotés, **18**, 86.
- WALBAUM (H.). Voy. J. BERTRAM.
- WALDEN (P.). Sur la forme cristalline des corps qui sont doués de l'activité optique, **18**, 519. — Sur le pouvoir rotatoire de stéréoisomères, **18**, 659. — Influence de la liaison sur le pouvoir rotatoire, **18**, 820.
- Voy. H. L. WHEELER.
- WALDER (F.). Voy. E. TAEUBER.
- WALKER (Ch.). Action de la potasse fondante sur l'acide *o*-méthoxysulfamidobenzoyique, **18**, 1155.
- WALKER (F.). Voy. A. GOOCH.
- WALKER (J.) et J. R. APPELYARD. Absorption des acides dilués par la soie, **18**, 297.
- WALKER (J.) et F. J. HAMBLY. Conductibilité électrique du chlorure de diéthylammonium en solution dans l'alcool étendu d'eau, **18**, 991.
- WALKER (J.) et S. A. KAY. Vitesse de formation de l'urée dans les mélanges d'eau et d'alcool, **18**, 992.
- WALKER (J.) et J. LUMSDEN. Tensions de dissociation de quelques sulfures, **18**, 980.
- WALLACH (O.). Produits de condensation interne des cétones cycliques; synthèses dans la série terpénique, **18**, 894. — Combinaisons de la série de la thuyone, **18**, 899. — Recherches sur les terpenes, **18**, 1110. — Sur les produits de condensation des cétones, cycliques, **18**, 1154.
- WALLBAM (R.). Voy. Ad. CLAUS.
- WALTHER (R.). Préparation de la cyanamide, **18**, 640. — Phénylhydrazones des dinitriles et leurs produits de transformation, **18**, 891.
- WALTHER (R.) et P. SCHICKLER. Condensation des éthers d'acides avec les nitriles au moyen de l'éthylate de sodium, **18**, 1146.
- WARDER (R. B.). Sur les vitesses d'éthérisation réelles, comparées avec les vitesses théoriques, **18**, 663.
- WARREN (H. N.). Action du bore sur le fer, **18**, 1288. — Emploi du carbure de calcium comme réducteur des oxydes métalliques, **18**, 1300.
- WASON (S.). Voy. A. A. NOYES.
- WEBER (A.). Voy. F. HABER.
- WEBER (H.). Voy. S. HINTE.
- WEBER (H. A.). Action physiologique des couleurs tirées de la bœlle, **18**, 686.
- WEDDIGE (A.) et G. FORTMANN. Sur l'acide méthylantracélique et quelques dérivés de la quinoxaline, **18**, 889.
- WEDEKIND (E.). Action des chlorures de diazoïques sur la benzylidène-aminoguanidine, **18**, 684. — Nouvelle synthèse des dérivés phéniques du tétrazol, **18**, 685. — Action du chlorure de tétrazodiphényl sur l'éther acétylacétique, **18**, 1090.
- WEGSCHEIDER (R.). Théorie de l'éthérisation, **18**, 307.
- WEIDA (G. F.). Sur la décomposition des diazoïques. Action du méthanol sur les sels de nitrodiazobenzène et sur les acides nitrodiazobenzoyiques, **18**, 1166.
- WEIL (H.). Constitution des bases colorées du triphénylméthane, **18**, 648. — Contribution à l'étude des dicétones méthyliques, **18**, 1321. — Voy. V. MEYER.
- WEINLAND (R. F.) et O. LAURSTEN. Sur les fluoxydotes, **18**, 1192.
- WEINLAND (R. F.) et O. RUMPF. Sur les sulfoxyarsénates, **18**, 695.
- WEISKE (H.). Influence de l'insuline sur le poids et la composition des organes et spécialement des os et des dents, **18**, 939.
- WEISS (J.). De la prétendue influence des climats d'altitude sur la formation de l'hémoglobine, **18**, 941.
- WENCESLAU DA SILVA. Voy. A. M'AGUIAR.
- WENDE (H.). Sur les imides de l'acide racémique, **18**, 339.
- WERNER (A.). Rectification, **18**, 236. — Sur une classe particulière de combinaisons du platine et les sels dit platino-oxalates isomères, **18**, 693. — Sur la constitution des combinaisons inorganiques, **18**, 1292.
- WERNER (A.) et R. FALCK. Sur l'acide hydroxylaminebutyrique, **18**, 221.
- WERNER (A.) et A. KLEIN. Sur la constitution des combinaisons inorganiques. Sur les sels 1,6-dichlorotetraminocobaltiques, **18**, 635.
- WERNER (A.) et A. MIDLAYL. Sur la constitution des composés inorganiques, **18**, 1293.

- WETZEL (J.). Sur une nouvelle trompe à eau, **18**, 817.
- WHARTON (F. M.). Voy. P. FRANKLAND.
- WHEELER (H. L.). Sur la non-existence de deux acides orthophtaliques, **18**, 457. — Sur la non-existence de quatre méthénylphényl-p-tolylamidines, **18**, 1094.
- WHEELER (H. L.), B. BARNES et J. H. PRATT. Sur quelques produits d'addition des anilides, **18**, 1161.
- WHEELER (H. L.) et B. W. MACFARLAND. Sur la préparation de l'acide m-bromobenzoïque et du m-bromonitrobenzène, **18**, 1084.
- WHEELER (H. L.) et H. F. METCALF. Action du chlorocarbonate d'éthyle sur la formanilide, **18**, 850.
- WHEELER (H. L.) et P. T. WALDEN. Action des chlorures d'acides sur les imino-éthers et sur les isocanilides et constitution des dérivés argentiques de ces anilides, **18**, 683.
- WHETHAM (W. C. D.). Conductibilité électrique de mélanges d'eau et d'acides organiques, **18**, 1059.
- WHITNEY (W. R.). Recherches sur des composés du sulfate de chrome, **18**, 87.
- WICHELHAUS (H.). Sur l'oxyde de di- β -naphtoquinone, **18**, 1327.
- WIDTSON (J. A.). Sur les oximes des acides phénoxychlorobuténaloïque et phénoxybromobuténaloïque, **18**, 1157.
- WIECHMANN (F. G.). Sur l'allotropie du sucre de canne, **18**, 678.
- WILD (W.). Voy. C. ENGLER.
- WILDERMANN (M.). Vérification expérimentale de la constante de van't Hoff dans le cas des solutions très diluées, **18**, 1187.
- WILEY (H. W.). Sur un nouveau genre d'ébullioscope, **18**, 513. — Analyse mécanique des scories basiques renfermant du phosphore, **18**, 673. — Sur quelques usages de l'aluminium au laboratoire, **18**, 985.
- WILEY (H. W.) et W. D. BIGELOW. Détermination de la valeur en eau de la bombe calorimétrique, **18**, 977.
- WILLGERODT (C.). Action du chloroiodure de phényle sur le mercure-diphényle; préparation du chloroiodure de diphenyle et d'autres composés analogues, **18**, 552, 703. — Sur les combinaisons azimidées, azinitrosées, oxazimidées, oxazinitrosées et nitrosazimidées, **18**, 1228.
- WILLIAM (P.). Voy. H. MOISSAN.
- WILLIAMS (J.). Voy. J. B. HARRISON.
- WILLIAMS (Miss K.). Composition du poisson cuit, **18**, 1353.
- WILLIAMS (W. C.). Sur la teneur en CO² de l'atmosphère, **18**, 1067.
- WILLSTAEDTER (R.). Sur la tropinone et la nortropinone, **18**, 60. — Sur la pseudotropigénine, **18**, 62. — Sur un isomère de la cocaïne, **18**, 412. — Action du brome sur la tropinone, **18**, 414. — Sur un mode de formation de la pseudotropigénine, **18**, 495. — Sur l'hydro-ecgonidine, **18**, 1112. — Sur l'hydrotropidine, **18**, 1178. — Sur l'iodométhylate d'arcoline, **18**, 1181.
- WINKLER (C.). Sur la découverte de nouveaux éléments au cours des vingt-cinq dernières années et sur les questions qui s'y rattachent, **18**, 621.
- WINTER (J.). Remarques concernant le point de congélation du lait, **17**, 570. — Réponse aux critiques de M. Ponsot, **17**, 740, 772. — Sur le point de congélation du lait et quelques faits connexes. Réponse à diverses objections, **17**, 999. — Observation concernant la température de congélation du lait, Réponse à MM. Bordas et Génin, **17**, 1050.
- WINTERNITZ (H.). Recherches sur le sang des animaux nouveau-nés, **18**, 688.
- WIRTHS (V.). Sur quelques dérivés du p-aminophénol, **18**, 363.
- WISLIGENUS (W.). Sur une disposition commode des sfoles jaugées, **18**, 1, 609. — Action de l'éther oxalique et de l'éthylate de sodium sur la quinaldine, **18**, 1105.
- WISLIGENUS (W.) et W. BECKH. Action de AzH³ et des amines sur l'éther oxalacétique, **18**, 988.
- WISLIGENUS (W.) et K. GOLDSTEIN. Synthèses effectuées au moyen de l'éther phénylmalonique, **18**, 239.
- WITT (O. N.) et J. DEDICHEN. Sur le naphtacétol, **18**, 566.
- WITTMANN (K.). Sur la teneur en nucléone des laits de vache, de femme et de chèvre, **18**, 942.
- WITTORF (N.). Voy. W. IPATIEFF.
- WUENNER (L.). Voy. V. MEYER.
- WOHL (A.). Sur la loi de contraction dans la dissolution du sucre dans l'eau, **18**, 679.
- WOLF (C.). Sur la formation des pyrimidones, **18**, 1108.
- WOLFF (F.). Voy. W. KENIGS.
- WOLFF (L.). Dérivés du pentaméthylène et du cyclopentène, **18**, 754.
- WOLFF (L.) et FR. RÜDEL. Dérivés du pentaméthylène et du cyclopentène, **18**, 755.
- WOLFFENSTEIN (R.). Sur les conicines stéréo-isomériques, **18**, 494.

- Voy. L. LKVY.
 — Voy. E. MAAS.
 WOODMAN (A. G.). Voy. H. P. TALBOT.
 WOODMAN (D.). Variations de composition du minium, **18**, 989.
 WOODRUFF (E. C.). Sur les réactions colorées que donnent les acides azotique et chlorique avec certains composés aromatiques, **18**, 737.
 WYROUBOFF (G.) et A. VERNEUIL. Sur la purification et le poids atomique du cérium, **17**, 679, 1014. — Observations sur les résultats publiés par M. Boudouard, **17**, 1014.

Y

- YOUNG (G.). Phényloxytriazols substitués, **18**, 149. — Oxydation du phénylstyrényloxytriazol, **18**, 1333.
 YOUNG (G.) et H. ANNABLE. Formation d'oxytriazols substitués à l'aide de la phénylsemicarbazide, **18**, 1332.
 YOUNG (S.). Tensions de vapeur, volumes spécifiques et constantes critiques du pentane normal, **18**, 985.
 YOUNG (S.) et G. THOMAS. Sur les hydrocarbures des pétroles américains. Pentane normal et isopentane, **18**, 985.
 YOUNG (S. W.) et M. ADAMS. Action de l'iode sur les solutions de chlorure stanneux, **18**, 1193.

Z

- ZALESKI (J.). Sur l'absence de l'argon dans les matières colorantes du sang, **18**, 1191.
 ZANARELI (Fr.). Sur le sulfophénate d'argent, **18**, 1212.
 ZANETTI (C. U.) et A. CINATTI. Action de la poudre de zinc et de l'acide acétique sur l'ax-diméthylpyrrol, **18**, 1101.
 ZECCHINI (F.). Action de l'acide chlorhydrique dissous dans un solvant

- organique sur le zinc, **18**, 917. — Coefficient de réfraction d'un mélange de deux liquides, **18**, 1125.
 ZEHENTER (J.). Contribution à l'étude des chromates doubles, **18**, 826.
 ZELINSKY (N.). Recherches dans la série de l'hexaméthylène, **18**, 682. — Sur l'isomérisation de l'hexaméthylène et du méthylhexaméthylène, **18**, 1258.
 ZELINSKY (N.) et S. KRAPIVINE. Conductibilité électrique des solutions de quelques sels et acides dans le méthanol, **18**, 1284.
 ZEYNER (R. de). Sur la graisse des kystes dermoïdes, **18**, 1239.
 ZIEGELBAUER (R.). Sur l'o-phénylsemibiguanide, **18**, 361.
 ZIEGLER (E.). Voy. K. AUWERS.
 ZINCKE (Th.). Transformation de la nitro- β -naphthoquinone en dérivés indéniques, **18**, 791. — Action du chlore sur les o-aminophénols et les o-diamines, **18**, 1041.
 ZINCKE (Th.) et Br. FRANCKE. Action de l'acide azotique sur l'acide bromoprotocatéchique. Acide 3,5-dibromo- β -naphthoquinone-7-carbonylique, **18**, 458. — Sur l'acide bromoprotocatéchique et les trois acides bromo- et nitroveratriques isomériques, **18**, 464.
 ZINCKE (Th.) et H. NOACK. Action du chlore sur l'amino- β -naphthohydroquinone : dichlorotricétolhydroxynaphtalène, naphthopyrogallol et autres produits, **18**, 778.
 ZINK (G.). Voy. C. ANTHON.
 ZOJA (L.). Recherches sur la décomposition de l'élastine par des microorganismes anaérobies, **18**, 1216.
 ZOPP (W.). Recherches sur les lichens, **18**, 806, 1020.
 ZOPPELLARI (J.). Cryoscopie de quelques acétates de bases faibles, **18**, 209.
 — Voy. G. CARRARA.
 ZOUBOFF (P.). Chaleur de combustion de quelques composés organiques, **18**, 71.
 ZUNTZ (N.) et J. FRENTZEL. L'analyse élémentaire par méthode gasométrique avec l'aide de la bombe Berthelot, **18**, 696.
 ZWICK (K. G.). Sur la bixine, **18**, 1279.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOMES XVII ET XVIII, TROISIÈME SÉRIE, ANNÉE 1897, 17 ET 18)

A

ABSORPTION. Absorption électrique de l'azote par les composés carbonés, 17, 459. — Absorption des acides dilués par la soie, 18, 237.

ACÉTAL [ou *diéthoxyéthane*]. Formation de quelques acétals, 18, 523. — Dérivés de substitution, 18, 1073.

— (AMINO-). Voy. ACÉTALAMINE.

— (CHLOR-). Action sur l' α - et le β -naphтол en prés. de potasse, 18, 1073.

— *p*-CRÉSOXYL-. Prépar. Propr. Action de l'acide sulfurique étendu, 18, 1073.

— (IOD-). Prépar. Propr., 18, 1074.

— (β -NAPHTOXYL-). Prépar., 18, 1073.

ACÉTALAMINE [ou *aminoacétal*]. Transformat. de quelques aminoacétals disubstitués en homologues de la bétaine et de la choline, 18, 1141.

— (DIÉTHYL-). Prépar. Propr., 18, 1141. — Transformat. en éthylbétaine ou triéthylglycocolle, 18, 1142.

— (DIMÉTHYL-). Propr. Conversion en bétaine correspondante, 18, 1142.

— (DIPROPYL-). Propr. Conversion en bétaine correspondante, 18, 1142.

— (MÉTHYLÉTHYL-). Prépar. Propr., 18, 1141. — Transformat. en bétaine correspondante, 18, 1142.

— (MÉTHYLPROPYL-). Propr. Conversion en bétaine correspondante, 18, 1142.

ACÉTAMIDE [ou *éthanamide*]. Préparation du monochlorhydrate, 17, 57.

— (BENZOYLPHÉNYL-). Prépar. Propr. Action de l'hydroxylamine et de la phénylhydrazine, 18, 1147.

— (CYAN-). Prépar. Dérivé monosodé, 18, 211.

— (DIBROMOCYAN-). Prépar. Propr., 18, 211.

— (DIÉTHYLCYAN-). Prépar. Propr., 18, 215.

— (DIMÉTHYL-). Chlorhydrate, chloraurate, chloroplatinate, 18, 1138.

— (*p*-NITROPHÉNYL-). Prépar. Propr., 17, 1044.

ACÉTANILIDE. Son action sur des mélanges de sels ferriques et de ferricyanure de potassium, 18, 64. — Diiodures des chlorhydrate, bromhydrate et iodhydrate d'acétanilide, 18, 1161. — Constitution des sels d'acétanilide, 18, 1163.

— (*p*-BROM-). Diiodures des chlorhydrate, bromhydrate et iodhydrate basiques, tétra-iodure de l'iodhydrate, 18, 1161.

— (*op*-DINITRO-). Prépar. Réduction par $\text{SnCl}^4 + \text{HCl}$, 18, 1273.

— (FORMYL-). Prépar. Propr., 18, 683.

— (MÉTHYL-*m*-NITRO-). Dibromure et tétra-iodure du bromhydrate neutre, 18, 1162.

— (NITROSO-). Propriétés et réactions qui dénotent son étroite parenté avec les diazoïques normaux (*Bamberger*), 18, 850; (*Brühl*), 18, 852.

ACÉTATES. Cryoscopie de quelques acétates de bases faibles, 18, 200.

ACÉTIQUE (Acide) [ou *éthanofque*]. Action réciproque de l'acide acétique cristallisé et de la glace, 18, 12.

— (Acide *p*-ACÉTAMINOPHÉNOXYL-). Modes de prépar., propriétés (*Howard*), 18, 711; (*Kym*), 18, 877. — Dérivé *om*-dinitré (*Howard*), 18, 1214.

— (Acide *p*-AMINOPHÉNOXYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, carbamide et éther correspondant (*Howard*), 18, 711. — Prépar. Propr. Sel ammoniacal, chlorhydrate, anilide, dérivé benzoylé (*Kym*), 18, 877. — Dérivé *o*-nitré et éther éthylique de l'acide *p*-aminophénoxyacétique (*Howard*), 18, 1214.

— (Acide BENZYLPHÉNACYL-). Prépar. Propr., 17, 411.

- (Acide DÉHYDROTHIOHYDANTOÏNE). Format. Propr. Réduction par l'al-malgame de sodium, **18**, 1140. — Transformat. en acide sulphydryl-maleïque, **18**, 1141.
 - (Acide DÉSYL-). Formation au moyen d'acide phénylpyruvique et de benzaldéhyde (*Erlenmeyer jun.*), **18**, 456; — par la réduction de l'acide désylénacétique (*Japp et Lander*), **18**, 698.
 - (Acide DÉSYLÈNE-). Divers produits de réduction, conversion en dioxybenzoïne, **18**, 698.
 - (Acide DICYAN-). Dérivés monosodés des éthers éthylique et méthyl-ique, **18**, 213.
 - (Acide DIÉTHYLCYAN-). Prépar. Propr. Conversion en acide diéthyl-acétique, **18**, 215.
 - (Acide DIOXYACÉTYLDIMÉTHYL-) [ou 2,2-diméthyl-3-butanone-4-diol-1-ique]. Prépar. Propr. de la lactone, dérivés acétylés, etc., **18**, 833.
 - (Acide ETHOXYL-). Action de la phénylcarbonimide, **17**, 358.
 - (Acide ETHYLPHÉNYCYL-). Prépar. Propr. **17**, 410.
 - (Acide EUGÉNOXYL-). Action de la phénylcarbonimide, **17**, 360.
 - (Acide *p*-HYDRAZIDOPHÉNOXYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, **18**, 711. — Condensat. avec la benzaldéhyde, avec l'éther acétylacétique, **18**, 1214.
 - (Acide HYDRAZINE-). Prépar. Propr. Iodhydrate, combinaison avec l'aldéhyde salicylique, **18**, 338.
 - (Acide *p*-ISOBUTYLPHÉNOXY-). Prépar. Propr. Sels, éther méthyl-ique, **18**, 560. — Amide, anilide, *o*-toluide, *p*-toluide, phénylhydrazide, **18**, 561.
 - (Acide MÉTHOXYL-). Action de la phénylcarbonimide, **17**, 357.
 - (Acide MÉTHYLÈNEPHTALIMIDYL-). Prépar. Propr. Ether méthyl-ique, conversion en méthylène-phtalo-méthimidine, **18**, 360.
 - (Acide MÉTHYLPHÉNYCYL-). Prépar. Propr. Sel de K, **17**, 409.
 - (Acide MÉTHYLPHALIMIDINE-). Prépar. Propr., **18**, 361.
 - (Acide β -NAPHTYL-). Prépar. Propr. Ether méthyl-ique, action de l'anhydride phtalique en prés. d'acétate de sodium, **18**, 35.
 - (Acide NITRAMINE-). Prépar. Propr. **18**, 100.
 - (Acide *m*-NITROBENZÈNESULFONE-). Prépar. Sels de K, Ag, **18**, 770.
 - (Acide *p*-NITROPHÉNOXYL-). Prépar. Propr. Ether éthylique, anilide, **18**, 877.
 - (Acide OXAMIDE-) [ou amidocacétyl-glycolle]. Prépar. Propr. Sels de K, Ag, **18**, 698.
 - (Acide OXAMIDED-). Prépar. Propr. Sel de Ag, éthers diméthyl-ique et monoéthyl-ique, **18**, 698.
 - (Acide OXAMIQUE-). Sel de Ag, éther diéthyl-ique, **18**, 606.
 - (Acide *o*-OXYDIPHÉNYL-). Prépar. de la lactone et sa transform. en acide *p*-oxydiphénylacétique, sel de Ba basique, dérivé benzoylé, **18**, 845.
 - (Acide *p*-OXYDIPHÉNYL-) Prépar. Propr., **18**, 845.
 - (Acide *o*-OXYDIPHÉNYLBROM-). Prépar. Propr. de la lactone, **18**, 846.
 - (Acide *o*-OXYDIPHÉNYLÉTHOYL-). Prépar. Propr. Lactone, **18**, 846.
 - (Acide PHÉNOXYL-). Action de la phénylcarbonimide, **17**, 359.
 - (Acide PHÉNYLALLYL-). Prépar. Propr. Sels de Na, Ag, dérivé bromé, **18**, 240.
 - (Acide PHÉNYLHYDROQUINONE-). Prépar. Propr. de la lactone, **18**, 846.
 - (Acide PHÉNYL-*p*-TOLYLBROM-). Prépar. de la lactone, **18**, 846.
 - (Acide PROPYLPHÉNYCYL-). Prépar. Propr., **17**, 410.
 - (Acide *o*-QUINOLYLOXY-). Prépar. Propr. Sels de Ag, Pb, K, chloroplatinate, iodhydrate, dérivé dibromé, etc., **18**, 1173.
 - (Acide THYMOXYL-). Action de la phénylcarbonimide, **17**, 360.
 - (Acide THICHLOR-). Electrolyse, **18**, 1304.
 - (Acide *p*-XYLYL-) [ou diméthyl-1,4-phénylthiole-2]. Prépar. Propr. Amide, sels, éthers méthyl-ique et éthylique, **17**, 1014.
- ACÉTOI [ou propanol-1-ol-2]. Éthers nitro-phényliques, **18**, 1174.
- (*o*-NITROPHÉNYL-). Prépar. Propr. Réduction par $\text{Sn} + \text{HCl}$, **18**, 1174.
 - (*p*-NITROPHÉNYL-). Prépar. Propr. Semicarbazone, phénylhydrazone, **18**, 1174.
- ACÉTONE [ou propanone]. Action de l'acide hypophosphoreux sur l'acé-tone, **17**, 773. — Condensat. avec le 2-bromopropanoate d'éthyle, **18**, 105. — Combinaison molécul. avec l'acide dextrocamphorique, **18**, 903. — Condensat. avec le benzyle, **18**, 700. — Dosage volumétrique de l'acétone (*Squibb*), **18**, 734; perfectionnement de ce procédé (*Kehler*), **18**, 1357. — Condensat. de l'acétone au moyen de ZnCl_2 bouillant et en excès, **18**, 870.
- (BENZÈNETHIOL- β -NAPHTHYSULFONE-). Prépar. Propr. **18**, 1211.

- (CHLORAL-). Action de la potasse aqueuse, **18**, 871.
- (Di- β -NAPHTHYSULFONE-). Prépar. Propr. Oxime, **18**, 1211.
- (DIOXY-). Prépar. Propr. de l'oxime et de la diphenylhydrazone, **18**, 1072.
- (ETHOXYMÉTHYLÈNACÉTYL-). Action de la phénylhydrazine, **18**, 1014.
- (ISONITROSO-). Action du chlorhydrate d'hydroxylamine, **18**, 1055.
- (β -NAPHTHYPHÉNYSULFONE-). Propr. Oxime, hydrazone, **18**, 1211.
- (α -NAPHTHYSULFONE-). Prépar. Propr., **18**, 1212.
- (β -NAPHTHYSULFONE-). Prépar. Propr. Oxime, phénylhydrazone, dérivés bromés, mercaptol, imine, **18**, 1211.
- (β -NAPHTHYL-*p*-TOLYLSULFONE-). Prépar. Propr. Oxime, hydrazone, imine, **18**, 1211.
- (THIO- β -NAPHTHYL- β -NAPHTHYSULFONE-). Prépar. Propr., **18**, 1212.
- ACÉTONE DICARBONIQUE (Acide). Condensat. avec le benzile, **18**, 701.
- ACÉTONE PHÉNYLHYDRAZONE. Conversion en bromhydrate d'acétone-*p*-bromophénylhydrazone, **18**, 857, 962. — Hydrate, **18**, 961. — Combinaison avec la phénylcarbonimide, **18**, 962.
- ACÉTONE PHÉNYLHYDRAZONE SEMICARBAZIDE. Prépar. Propr. **18**, 962.
- ACÉTONE-*p*-TOLYLHYDRAZONE. Chlorhydrate, bromhydrate, azotate, phénylthiosemicarbazide, **18**, 962.
- ACÉTONITRILE (ACÉTYLPHÉNYL-). Prépar. Propr. Action de l'hydroxylamine, **18**, 1148.
- (BENZOYLPHÉNYL-). [ou cyanodésoxybenzoïne]. Prépar. Propr. Hydrazone, oxime et son dérivé diacétylé; action du chlorure de diazobenzène, de l'ammoniaque alcoolique, etc., **18**, 1147.
- (NITRO-). Essai de synthèse, conversion en dinitrile méthazonique, **18**, 343.
- (OXYMÉTHYLÈNPHÉNYL-). Prépar. Propr. Oxydation, action de AzH_3 , de la méthylamine, de l'aniline; dérivé benzoylé, oxime, **18**, 1148.
- (PHÉNYLACÉTOPHÉNYL-). Prépar. Propr. Dérivé divers, **18**, 1149.
- (PROPIONYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 1148.
- ACÉTOPHÉNONE [ou méthylbenzoyle]. Condensation avec le furfural, **18**, 351. — Anilide de l'acétophénone, **18**, 523. — Combinaison avec la semioxamazide ou acétophénonesemioxamazone, **18**, 836. — Nouveau mode de préparation, **18**, 1149. — Dérivés de l'acétophénone, **18**, 1156.
- (o-AMINO-). Réduction par l'amalgame de sodium (*Kippenberg*), **18**, 1040.
- (w-AMINO-). Réduction par l'amalgame de sodium (*Gabriel et Eschenbach*), **18**, 1156.
- (AMINOXY-). Format. Propr., **18**, 1312.
- (BENZYLIDÈNE-). [ou cinnamophénone]. Dérivé fourni par la réaction d'oxydation, **18**, 350.
- (BROM-). [ou bromure de phénacyle]. Action sur les amines aromatiques primaires et secondaires, **18**, 709, 710; — sur le *p*-crésol et le *m*-crésol en prés. de KOH, **18**, 710, 711. — Action sur la combinaison potassée de l'acétyl-*p*-aminophénol, **18**, 969.
- (w-CHLORODIMÉTHOXYOXY-). Prépar. Propr. **18**, 1266. — Transformation en diméthoxycétocoumarane, condensation avec les aldéhydes, **18**, 1267.
- (o-CHLOROXY-). Prépar. Propr. Hydrazone, **18**, 1150.
- (p-CHLOROXY-). Prépar. Propr., **18**, 1150.
- (w-CYAN-). Réduction par le sodium, par l'amalgame de sodium (*Gabriel et Eschenbach*), **18**, 1156.
- (DIFURFURYLIDÈNETRI-). Prépar. Propr., **18**, 352. — Formation d'un stéréo-isomère, **18**, 353.
- (DIMÉTHOXYOXY-). Prépar. Propr. Dérivé w-chloré, **18**, 1266.
- (2.4-DIOXY-). [ou résacétophénone]. Transformat. du dérivé diacétyl-bromé en *m*-oxycétocoumarane, **18**, 724.
- (FURFURYLIDÈNE-). Prépar. Propr. **18**, 351.
- (FURFURYLIDÈNEDI-). Prépar. Propr. **18**, 352.
- (MÉTHYLOXY-). Prépar. Propr. des isomères *ortho* et *méla*, **18**, 1150.
- (m-NITRO-). Réduction électrolytique, **18**, 1312.
- (o-OXY-). Prépar. Dérivé acétylé, bromure et sa transformat. en céto-coumarane, **18**, 1003.
- (p-OXY-). Prépar. Propr. Phénylhydrazone, dérivés dibromé et trinitré, **18**, 1150.
- (TRIACÉTYLTRIOXY-). Prépar. Propr. Bromure, **18**, 1082.
- (TRIMÉTHOXY-). Prépar. Propr., **18**, 1266.
- (TRIOXY-). [ou acétylpyrogallol, ou gallacétophénone]. Action de l'anhydride acétique en prés. d'acétate de sodium anhydre, **18**, 1082.
- ACÉTOPHÉNONE-o-CARBONIQUE (Acide). Condensation avec le glycolle, **18**, 360.

ACÉTOPHÉNONEPINACONE (*o*-DIAMINO-). Prépar. Propr., **18**, 1040.

ACÉTO-*p*-TOLUIDE (CHLOR-). Prépar. Prop., **18**, 1033.

ACÉTOXIME (ou *propanoxime* 2). Action du chlorure de benzyle, **18**, 236. — Action physiologique, **18**, 1237.

— (*p*-CRÉSOXYL-). Prépar. Propr., **18**, 1073.

— (1,3-DIOXY-). Prépar., **18**, 1072. — Propr. Dihydrazone, préparation en partant de la glycérose, réduction de l'oxime par l'amalgame de sodium, **18**, 1073.

ACÉTYLACÉTONATES. Recherches sur les acétylacétonates des séries uranique, didymique, etc., **17**, 98.

ACÉTYLATION. Recherches sur l'acétylation, **18**, 423, 447. — Acétylation de l'isodiazobenzène potassé, **18**, 853.

ACÉTYLE (BIOXYDE D'). Prépar. Propr. du bioxyde d'acétyle solide de Brodie (*Colson*), **17**, 165, 339. — Prépar. Propr. du peroxyde liquide (*Vanino et Thiele*), **18**, 325.

— (BROM-). Action du chlorure de bromacétyle sur le benzène en prés. de $AlCl_3$, **17**, 68.

— (CHLOR-). Action du chlorure de chloracétyle sur quelques hydrocarbures aromatiques en prés. de $AlCl_3$ (*Collet*), **17**, 503; — sur le phénol et ses éthers en prés. de $AlCl_3$ (*Kunckel et Johannsen*), **18**, 1080.

— (FLUORURE D'). Mode de préparation, propriétés, **17**, 59.

— (PHÉNYL-). Prépar. Propr. du peroxyde de phénylacétyle, **18**, 335.

ACÉTYLÈNE [ou *éthine*]. Épuration de l'acétylène (*Bergé et Reyckler*), **17**, 218. — Etalon photométrique à l'acétylène (*Vielle*), **17**, 321. — Sur les résidus de la préparation de l'acétylène par le carbure de calcium (*Mauguiné*), **17**, 388. — Etudes sur les applications de l'acétylène à l'éclairage (*Bullier*), **17**, 646. — Chaleur de formation des acétylènes sodés, **17**, 726. — Nouveau mode d'emmagasinement de l'acétylène (*Claude et Hess*), **17**, 727. — Dissolutions d'acétylène et leurs propriétés explosives (*Berthelot et Vieille*), **17**, 727. — Sur la décomposition explosive des dissolutions d'acétylène, **17**, 728. — Sur quelques conditions de propagation de la décomposition de l'acétylène pur, **17**, 729. — Action de l'acétylène sur l'azotate d'argent, **17**, 844. — Hydrates mixtes de l'acétylène et de quelques autres gaz, **17**, 895. — Procédé de dosage de l'acétylène applicable aux carbures de la forme $R-C\equiv C-H$, **17**,

1055. — Action toxique de l'acétylène, **18**, 855. — Combustion incomplète de l'acétylène, **18**, 895. — Sur la synthèse de l'acétylène (*Bone et Jerdan*), **18**, 936. — Action de l'acétylène sur les sels de cuivre (*Soderbaum*), **18**, 1029, 1030. — Emploi de l'acétylène dans l'analyse quantitative, **18**, 1030.

— (*p*-MÉTHOXYPHÉNYL-). Prépar. Prop., **17**, 513.

— (MÉTHYLÈNÉDIOXYPHÉNYL-). Prépar. Dérivés, **17**, 618.

— MONOSODÉ. Préparation, **17**, 540. — (TÉTRAHOMURE D'). Action du chlorure en prés. de $AlCl_3$, **17**, 732.

ACÉTYLTHIOCARBONIMIDE (CHLOR-). Prépar. Action de l'aniline, de l'atoluidine, de la *p*-toluidine, de la méthylaniline, de la benzylaniline, **18**, 1033.

ACIDES. Réactions colorées formées par quelques acides organiques au contact de l'acide β -naphtholsulfurique, **17**, 435. — Acide dérivé de l'isocampyre par oxydation, **18**, 461. — Acide cétonique bibasique $C^4H^4O^2$, acides tribasiques stéréo-isomériques $C^4H^4O^2$ et acides cycloaliphatiques tétrabasiques $C^4H^4O^2$ dérivés de l'acide santonique, **18**, 589 à 592. — Fixation de l'acide cyanhydrique sur les acides carbonés non saturés, **18**, 781. — Réduction des acides phénolcarboxiques, **18**, 785. — Propriétés des acides halogénés aux basses températures, **18**, 823. — Ferrimides complexes et leurs sels alcalins, **18**, 827. — Acide résultant de l'action de la potasse sur la chloralacétone, **18**, 871. — Critique de la méthode proposée par Wechsler pour la séparation des acides gras (*Crossley*), **18**, 992. — Séparation des acides gras et des acides résineux d'après les méthodes de Gladding et de Twitchell, **18**, 1335. — Voy. aussi CÉTONIQUES (Acides).

ACIDES-ALCOOLS. Voy. OXYACIDES.

ACIDIMÉTRIE. Définition des liqueurs ou solutions dites normales (*Mallier*), **17**, 343. — Dosage volumétrique de l'acide disulfurique (*Darrat*), **17**, 744. — Titrage des liqueurs d'acide sulfurique (*Marbottin et Pécaud*), **17**, 880. — Dosage volumétrique de l'acide sulfurique combiné, **17**, 880, 953. — Emploi de l'hyposulfite de baryum pour la titration des liqueurs dans l'acidimétrie, **18**, 1032. — Dosage acidimétrique de l'acide lactique, **18**, 1136. — Voy. aussi ALCOOLIMÉTRIE.

ACIER. Les méthodes de dosage du phosphore et du soufre dans l'acier

- (*Lucas*), **17**, 144. — Application de la méthode de dosage colorimétrique du plomb au dosage du soufre dans l'acier, **17**, 150. — Dosage du nickel dans les aciers (*Ducru*), **17**, 883. — Recherches sur l'état où se trouvent dans les aciers les éléments autres que le carbone (*Carnot et Gontal*), **17**, 1053, 1054. — Emploi des sels cuivriques pour préparer le dosage de divers éléments dans les aciers, **17**, 1054. — Diffusion des sulfures à travers l'acier, **18**, 193. — Influence de la chauffe et du carbone sur la solubilité du phosphore dans les aciers, **18**, 194. — Dosage du phosphore dans l'acier (*Auchy*), **18**, 203. — Sur le carbure de fer existant dans l'acier recuit, **18**, 531. — Modification particulière subie par un échantillon d'acier, **18**, 668. — Sur les divers procédés d'analyse de l'acier (*Dudley*), **18**, 675. — Analyse des aciers et influence de la composition chimique sur leurs propriétés mécaniques (*Georgis et Alvisi*), **18**, 830. — Etude préliminaire de la thermochimie de l'acier, **18**, 1193.
- ACROLÉINE** (DIBROM-). Prépar. Propr. de l'oxime, **18**, 1132; sa conversion en acide α -3-dibromacrylique, **18**, 1133.
- ACRYLIQUE** (Acide CHLORODIMÉTHYL-). Format. Propr. Sels, **18**, 477.
- (Acide DIMÉTHYL-). Voy. BUTÈNE-2-OIQUE-4 (Acide 2-MÉTHYL-).
- (Acide α -ETHOXY-). Prépar. Propr. Ether éthylique, **18**, 523.
- (Acide MÉTHOXY- α -NAPHTYL-). Prépar. Propr. **17**, 811.
- (Acide α -NAPHTYL-). Prépar. Propr. **17**, 813.
- (Acide β -NAPHTYL-). Prépar. Propr. **17**, 815.
- (Acide TÉTRABROMACÉTYL-). Prépar. Propr. **18**, 757.
- (Acide TRIBROMACÉTYL-). Prépar. Propr. **18**, 756.
- (Acide TRIMÉTHYL-). Voy. BUTÈNE-2-OIQUE-4 (Acide 2,3-DIMÉTHYL-).
- (Acide TRIPHÉNYL-). Sel de Ba, éther méthylique, **18**, 368. — Formation d'un isomère, **18**, 1326.
- ADÉNINE**. Synthèse en partant de la 2,4,6-trichloropurine (*E. Fischer*), **18**, 1303.
- (DICHLOR-) [ou 6-amino-2,8-dichloropurine]. Prépar. Propr. Sels, conversion en adénine, réactions diverses, **18**, 1309. — Formules de structure, méthylation, **18**, 1310.
- (9-MÉTHYL-). Prépar. Propr. **18**, 1310.
- ADIPIQUE** (Acide ACÉTYL-). Prépar. de l'éther éthylique et sa réduction par l'amalgame de sodium, **18**, 1203.
- (Acide ETHYLIDÈNE-). Prépar. Propr. **18**, 1203.
- (Acide α -MÉTHYL-). Formation d'un anhydride et sa conversion en 2-méthyl-2-pentaméthylèneacétone, **18**, 548.
- (Acide β -MÉTHYL-). Ether éthylique, hydrazide, azide et sa conversion en méthyl-2-butylènediamine active, **17**, 806.
- (Acide α -OXY- α -ÉTHYL-). Voy. HEP-TANOL-6-OIQUE-1-MÉTHYLOIQUE-5 (Acide).
- (Acide (α -OXY- α -MÉTHYL-)) [ou hexanol-5-oïque-1-méthyl-5]. Prépar. Propr. Sels, distillation sèche, acide lactonique, **18**, 1204.
- AFFINITÉ**. Sur les constantes d'affinité de certains composés isonitrosés, **17**, 390; — de quelques acides organiques (*Loven*), **18**, 100. — Coefficients d'affinité de divers oxyacides, **18**, 311. — Influence de l'affinité chimique sur la solubilité, **18**, 819. — Détermination de l'affinité de quelques acides (*Baur*), **18**, 1059.
- AGRICULTURE**. Composition et valeur agricole des scories de déphosphoration, **17**, 319. — Rôle que jouent les matières humiques dans la fertilité des sols, **17**, 735.
- AIR ATMOSPHÉRIQUE**. Uniformité de la répartition de l'argon dans l'atmosphère (*Schloesing fils*), **17**, 155. — Sur la composition de l'air atmosphérique (*Leduc*), **17**, 155. — Analyse de l'air recueilli à grande hauteur dans l'atmosphère (*Caillaud*), **17**, 459; observations sur cette communication (*Müntz*), **17**, 459. — Dosage de l'ozone atmosphérique au Mont-Blanc, **17**, 640. — Teneur en CO² de l'atmosphère (*Williams*), **18**, 1067.
- ALANTODICARBONIQUE** (Acide HYDRO-). Prépar. Propr. Sels, **18**, 784.
- ALANTOLACTONE**. Action de KCAz, **18**, 783.
- ALANTOLACTONECARBONIQUE** (Acide HYDRO-). Prépar. Propr. Sels, **18**, 784.
- ALANTOLACTONITRILE** (HYDRO-). Prépar. **18**, 783.
- ALANTONITRILE** (HYDRO-). Sels de Na, Ba, Ag, transformation en amine par l'action du sodium, **18**, 783.
- ALBUMINE**. Nouveau réactif des albumines urinaires (*Bourceau*), **17**, 671. — Composition de l'albumine de l'œuf de poule (*Panormoff*), **18**, 595. — Putréfaction de l'albumine de l'œuf par le staphylocoque pyogène doré (*Emmerling*), **18**, 656, 816. — Dosage de l'acide borique dans les œufs crus, **18**, 674. — Formation d'un dérivé de la pyridine dans le dédoublement de l'albumine par HCl bouillant (*Cohn*), **18**, 806. — Sur

- un cas d'albumosurie, **18**, 940. — Réaction sensible pour reconnaître l'albumine dans l'urine (*Jolles*), **18**, 944. — Etude des premiers produits de la digestion de l'albumine, **18**, 1242.
- ALBUMINOÏDES (Matières).** Putréfaction des matières albuminoïdes (*Emmerling*), **18**, 656, 816. — Produits azotés dérivant des matières albuminoïdes dans les plantules de quelques espèces de conifères, **18**, 687. — Combinaisons des acides nucléiniques et thyminiques avec les matières albuminoïdes, **18**, 732.
- ALBUMOSES.** Action des albumoses et des peptones en injections intravasculaires, **17**, 845.
- ALCALIMÉTRIE.** Préparation des liqueurs titrées, **17**, 33. — Contrôle du titre des liqueurs alcalimétriques, **17**, 36. — Emploi de l'hyposulfite de baryum pour la titration des liqueurs dans l'alcalimétrie, **18**, 952. — Voy. aussi **ACIDIMÉTRIE**.
- ALCALOÏDES.** Action du tannin sur quelques alcaloïdes, **17**, 462, 463, 543, 1046. — Deux nouveaux alcaloïdes retirés d'une espèce de jaborandi, **17**, 553. — Rétamine, **17**, 958. — Différenciation des alcaloïdes au moyen de leurs précipités microcristallins, **17**, 1045. — Atisine, alcaloïde de l'alconitum heterophyllum, **18**, 295. — Bébirine, **18**, 498. Cuskygrine, **18**, 499, 1182. — Scopalamine, **18**, 499. — Erythrophléine, **18**, 500. — Pseudoaconitine et pyropseudoaconitine, **18**, 931. — Electrolyse de quelques alcaloïdes, **18**, 1111. — Corydaline et ses dérivés, **18**, 1114. — Sinapine, **18**, 1116, 1346. — Alcaloïdes des graines de lupin, **18**, 1116 à 1118, 1232. — Hydrodicotarine, **18**, 1176. — Thébaine et thébénine, **18**, 1179. — Arécoline, **18**, 1181.
- ALCOOLS.** Oxydation des alcools polyatomiques par MnO_4K , **17**, 100. — Nouveau procédé d'analyse quantitative des alcools polyatomiques, **17**, 107. — Isocédrol, **17**, 487. — Cédrol, **17**, 488. — Préparation et propriétés de divers alcools nitrés (*L. Henry*), **17**, 1035, 1036. — Action de l'amalgame d'aluminium sur les alcools, **18**, 11. — Alcools contenus dans le suint, **18**, 599. — Bases contenues dans l'alcool amylique commercial, **18**, 733. — Action de l'éther tétrachloré sur les alcools primaires et secondaires, **18**, 832. — Ethers cycliques dérivés des alcools polyatomiques, **18**, 866. — Réaction nouvelle pour différencier les alcools primaires, secondaires et tertiaires, **18**, 98.
- Action de l'anhydride acétique les alcools monocycliques tertiaires de la série terpénique (*Glarb*) **18**, 1339. — Voy. aussi **CASAN GLYCOLS**, etc.
- (**AMINO**). Amino-alcools aromatiques, **18**, 1040. — Amino-alcools de la série grasse, **18**, 1206.
- (**OXY**). [ou alcools-phénols]. Action du brome, **18**, 844.
- ALCOOLS D'INDUSTRIE.** Sur un alcool illusoire de dénaturation alcools (*Barillot*), **17**, 1052.
- ALDÉHYDES.** Réaction de Perkin appliquée à quelques aldéhydes de la série du naphthalène, **17**, 81. Méthode générale de préparation des aldéhydes aromatiques (*Ves*) **17**, 912. — Application de la thode de MM. Friedel et Crafts à la préparation des aldéhydes aromatiques (*Bouveault*), **17**, 1029.
- Action de l'acide azotique sur les aldéhydes aliphatiques, **18**, 20. Combinaisons des aldéhydes avec la semioxamazide, **18**, 836. — Action sur les thiosemicarbazones, **18**, 858. — Condensation des aldéhydes avec le cyanacétate d'éthyle avec le cyanure de benzyle, **18**, 841. — Réactions colorées des aldéhydes, **18**, 1256.
- ALDÉHYDIQUES (Acides).** Tannin des acides α -aldéhydiques (*Le mann*), **18**, 647, 1087.
- ALDOL (ALDÉHYDE).** Formation et propriétés du benzoate d'aldol, **18**, 435.
- ALGUES.** Teneur en iode de quelques espèces d'algues, **18**, 1238.
- ALIMENTAIRES (Produits).** Dosage de l'acide borique dans les aliments, **18**, 674. — Dosage des hydrates de carbone dans les produits alimentaires, **18**, 937, 1357. — un aliment particulier et les produits de putréfaction qu'il contient, **18**, 1353. — Composition du poisson, **18**, 1353.
- ALLIAGES.** Analyse des alliages métalliques, **17**, 11. — Analyse volumétrique d'un lait, **17**, 13. — d'un alliage monétaire, **17**, 14.
- Alliages par voie humide (*Sevens*), **17**, 282. — Sur une méthode d'oxydation des filés en faux-gaon, **17**, 441. — Alliages du groupe argent-cuivre (*Oswald*), **17**, 721, 722. — Constitution des alliages métalliques (*Charpy*), **17**, 723. — Action du soufre sur les alliages d'or, **18**, 19.
- Action du cyanure de potassium sur les alliages d'or et d'argent, **18**, 200. — Dissolution et dilution

- de certains alliages dans le mercure, **18**, 525. — Alliage de tungstène et de fer, **18**, 668. — Le point de solidification des alliages de zinc, **18**, 882. — Désoxydation par le phosphore des alliages fondus de cuivre, **18**, 1360.
- ALLOTROPIE.** Allotropie du sucre de canne, **18**, 678.
- ALLOXANE** [ou mésoxalyluride]. Combinaison avec la semicarbazide, **18**, 549.
- (DIMÉTHYL-). Combinaison avec la semicarbazide, **18**, 519.
- ALLOXANTINE.** Réactions de l'alloxantine retirée de la convicine des fèves et des haricots, **18**, 235.
- (TÉTRÉTHYL-). Format. Prop., **18**, 1207.
- ALLYLAMINE.** Nouvelle méthode de préparation, pierate, **18**, 1035.
- (DIMÉTHYL-). Prépar. Propr. Chloroplatinate, **18**, 837.
- (MÉTHYL-). Prépar. Propr. Dérivé nitrosé, chloroplatinate, **18**, 837.
- ALLYLIQUE** (Alcool). Transformation en monochlorhydrine glycérique par fixation d'acide hypochloreux, **17**, 1035.
- ALOÏNE.** Recherches sur les aloïnes et étude spéciale de la barbaloine (Léger), **17**, 847.
- ALUMINE.** Dosage volumétrique (Lescœur), **17**, 121, 122, 123. — Séparation des autres oxydes, **17**, 124. — Synthèse de l'alumine cristallisée (Loyer), **17**, 333, 345, 387. — Méthodes de dosage de l'alumine dans les phosphates, **17**, 760. — Séparation de l'alumine d'avec la glucine (Havens), **18**, 1129.
- ALUMINIUM.** Présence du sodium dans l'aluminium préparé par électrolyse (Moissan), **17**, 4. — Analyse de l'aluminium et de ses alliages (Moissan), **17**, 7. — Combustion de l'aluminium en poudre dans CO et CO₂, **17**, 209. — Séparation de l'aluminium d'avec le cobalt, **17**, 539. — Analyse des ustensiles en aluminium (Balland), **17**, 1053. — Teneur en sodium de l'aluminium du commerce (Vitali), **18**, 951. — Usages de l'aluminium au laboratoire, **18**, 985.
- (ALCOOLATES D'). Prépar. Propr. des alcoolates méthylique, propylique et isopropylique, **18**, 1131.
- (AMALGAME D'). Action sur les alcools, **18**, 11.
- (BROMURE D'). Action sur le chlorure de thionyle, **17**, 251.
- (CHLORURE D'). Modification avantageuse de la méthode de synthèse au moyen du chlorure d'aluminium (Verley), **17**, 903. — Nouvelle méthode de préparation (Escalaes), **18**, 1028.
- (ÉTHYLATE D'). Prépar. Propr. **18**, 546.
- ALUNS.** Alun de fer et de rubidium, **18**, 616. — Etude des solutions aqueuses d'alun, **18**, 668. — Préparation des aluns de vanadium, **18**, 1291.
- AMALGAMES.** Etude des amalgames de fer, **17**, 210. — Amalgame de strontium cristallisé, **17**, 390. — Préparation électrolytique d'un amalgame de calcium, **17**, 583. — Action de l'amalgame d'aluminium sur les alcools, **18**, 11. — Amalgame de platine, **18**, 87.
- AMARINE.** Elle n'existe pas sous deux états allotropiques (Delépine), **17**, 773. — Etude thermique, **17**, 860. — Produit d'addition avec le méthanal, **17**, 864.
- AMARONE.** Préparation de l'amarone de Laurent, **18**, 1017; ce corps possède la composition et les propriétés de la tétraphénylpyrazine (Saape et Brooke), **18**, 1018. — Sa préparation par l'action de l'azoture de magnésium sur la benzaldéhyde (Saape), **18**, 1026.
- AMIDES.** Synthèse d'amides (Colson), **17**, 55; — de monochlorhydrates d'amides, **17**, 57. — Action successive du brome et de la potasse sur les amides aromatiques, **17**, 420. — Action des hypobromites sur les amides, **17**, 422. — Sur la constitution des amides (Eschweiler), **18**, 946. — Recherches cryoscopiques sur les amides des acides (Awers), **18**, 1060.
- AMIDINES.** Sur quelques amidines amidées (Lauth), **17**, 618, 733. — Prépar. Propr. de quelques amidines nitrées (Mettelet), **17**, 1028. — Amidines des acides anthraniliques, **18**, 1039. — Constitution des amidines mixtes (de Pechmann), **18**, 1163, 1164.
- AMIDON.** Fixation de l'iode par les amidons de blé et de riz, **17**, 462. — Dosage de l'amidon de l'aspergillus niger (Tanret), **17**, 919. — Produits de saccharification de l'amidon par la diastase (Petit), **17**, 959. — Conditions qui influent sur le dosage volumétrique de l'amidon au moyen d'une solution d'iode, **18**, 607. — Rotation spécifique de l'amidon soluble, **18**, 936. — Relation entre le pouvoir rotatoire spécifique et le pouvoir réducteur des produits de l'hydrolyse de l'amidon par la diastase, **18**, 936; méthodes expé-

- rimentales employées, **18**, 937. — Hydrolyse de l'amidon par les acides, **18**, 937; par la diastase animale et végétale, **18**, 1062. — Action de la diastase sur l'amidon (*Ling et Baker*), **18**, 1354.
- AMINES.** Nouvelle méthode de préparation des amines primaires (*Delépine*), **17**, 239, 290. — Diagnose des amines secondaires grasses à radicaux d'alcools monoatomiques, **17**, 297. — Action sur les quinones, **18**, 35. — Préparation de quelques amines secondaires mixtes aliphatiques, **18**, 117. — Dérivés maléiques de quelques amines grasses, **18**, 120. — Préparation des amines supérieures de la série grasse, **18**, 836. — Action de l'éther oxalique sur les amines aromatiques, **18**, 849. — Dosage des amines dans leurs sels, **18**, 1130.
- AMINOSULFONIQUE (Acide) [sulfamique].** Conductibilité électrique, **18**, 647, 690. — Action physiologique, **18**, 654. — Modes de préparation, propriétés, sels, **18**, 667, 690. — Action de la benzylamine, **18**, 878.
- (Acide BENZYL). Prépar. Action des azotites alcalins : formation de benzylnitrosaminosulfonates alcalins et leurs réactions, **18**, 879.
- (Acide PHÉNYL). Sa transposition en acide *p*-sulfanilique, **18**, 841.
- (Acide *p*-TOLYL). Action de l'azotite de sodium, **18**, 879.
- AMMONIAQUE.** Combinaison avec le tétrachlorure tellurique, **17**, 253. — Combinaisons du gaz ammoniac avec les sels halogènes du lithium, **17**, 543. — Formation d'ammoniaque dans l'électrolyse de l'acide azotique, **18**, 80. — Fluorures et fluosels des composés ammoniac-cobaltiques, **18**, 535, 537. — Sels ammoniac-cobaltiques, **18**, 695. — Nouvelle classe de combinaisons ammoniométalliques, **18**, 828. — Détermination de l'ammoniaque libre dans les cas d'intoxication, **18**, 953. — Action de l'éther cyanacétique sur l'ammoniaque en prés. de méthyléthylcétone (*Grande*), **18**, 955; — sur l'ammoniaque en prés. de cétones grasses (*Pasquali*), **18**, 955; — sur l'ammoniaque en prés. d'éthanal (*Quenda*), **18**, 955. — Combinaisons cupro-ammoniacales nouvelles (*Guarachi*), **18**, 960; (*Richards et Forsythe*), **18**, 988. — Combinaisons avec l'oxalacétate d'éthyle, avec l'éther oxalocitronellonique, **18**, 989. — Constitution des combinaisons ammonio-métalliques (*Werner*), **18**, 1292 à 1299. — Nomenclature des combinaisons ammoniacales du cobalt (*Werner*), **18**, 1298.
- (ALDÉHYDATE D'). Transform. de l'aldéhydate d'ammoniaque en éthylidène-imine et ses polymères, **17**, 1013. — Action de l'éther oxalacétique sur les bases aromatiques du type de l'aldéhyde-ammoniaque, **18**, 1298.
- AMMONIUM.** Sels halogènes doubles d'ammonium et de plomb, **17**, 396 à 356.
- (ALLYLTRIÉTHYL). Bromure et perbromure, **18**, 837.
- (ANTIMONIOMALATE D'). Prépar. Prop., **18**, 109.
- (ANTIMONIOMUCATE D'). Prépar. Prop., **18**, 109.
- (BROMALLYLTRIÉTHYL). Bromure, chloroplatinate, **18**, 837.
- (BROMURE D'). Action sur les sels halogènes du plomb, **17**, 350.
- (CARBONATE D'). Sur le rendement de la transformation des carbonates d'ammonium en urée, **17**, 437, 474. — L'emploi de ce sel est à supprimer dans l'analyse des caux, **18**, 1255.
- (CHLORURE D'). Action sur les sels halogènes du plomb, **17**, 315.
- (CUPRO). Action de AzH_3 sur l'acéto-bromure, **18**, 988.
- (CYANURE D'). Sa formation et sa fabrication, **17**, 538.
- (DIBROMOPROPYLDIMÉTHYL). Bromure et perbromure, chlorure, chloroplatinate, chloraurate, **18**, 837.
- (DIBROMOPROPYLMÉTHYL). Bromure, chloroplatinate, chloraurate, **18**, 837.
- (DIBROMOPROPYLTTRIÉTHYL). Bromure, chloroplatinate, chloraurate, action de la potasse alcoolique, **18**, 837.
- (DIÉTHYL). Conductibilité électrique du chlorure en solution alcoolique étendue, **18**, 901.
- (FERRICYANURE D'). Nouveaux modes de préparation, **18**, 209.
- (FLUORURE D'). Action sur les sels halogènes du plomb, **17**, 354.
- (HYPOAZOTITE D'). Prépar. Prop., **18**, 429.
- (IODURE D'). Action sur les sels halogènes du plomb, **17**, 353. — Propriétés du triiodure d'ammonium, **18**, 1161.
- (MERCURIHÉNYL). Prépar. Prop. Réactions de l'hydrate, **18**, 142. — Chlorure et sa combinaison avec HgCl^2 et le chlorhydrate de benzylamine, **18**, 143. — Combinaisons doubles des sulfates, azotates, acétates avec les sels correspondants de benzylamine, **18**, 144.

— (TÉTRAMÉTAPHOSPHATE D'). Sels diammonique et tétrammonique, **18**, 191.

— (TRIMÉTHINETRIÉTHYL-). Bromure, chloroplatinate, **18**, 837.

— (TRIMÉTHINETRIMÉTHYL-). Hydrate, **18**, 837.

AMYLE (DIACÉTYLGLYCÉRATES D'). Pouv. rotat. des éthers amyliques des acides diacétylglycériques actif et inactif, **18**, 834.

— (DIBENZOYLGLYCÉRATES D'). Pouv. rotat. des éthers amyliques des acides dibenzoylglycériques actif et inactif, **18**, 834.

— (GLYCÉRATES D'). Pouv. rotat. des éthers amyliques des acides glycériques actif et inactif, **18**, 834.

— (VÉRATROYLCARBONATE D'). Prépar. Propr., **17**, 945.

AMYLIQUE (Alcool). Bases contenues dans l'alcool amylique commercial, **18**, 733.

ANALYSE. Analyse de l'aluminium et de ses alliages (*Moissan*), **17**, 7; — du carbure d'uranium, **17**, 16. — Caractères analytiques des combinaisons du tungstène, **17**, 94. — Analyse du cuivre industriel par voie électrolytique (*Holland*), **17**, 327. — Dosage de l'acide pyrophosphorique en présence d'acide orthophosphorique, **17**, 329, 339. — Analyse de l'aqua acetosa de Rome, **18**, 302. — Divers procédés d'analyse du fer et de l'acier (*Dudley*), **18**, 675. — Méthode d'analyse complète des minerais de fer, **18**, 676. — Procédés de séparation de l'étain, de l'arsenic et de l'antimoine (*Danczer*), **18**, 1067. — Séparation quantitative de l'arsenic et de l'antimoine (*Piloly et Stock*), **18**, 1067. — Méthode simple d'analyse quantitative au moyen du téléphone (*Erdmann*), **18**, 1068. — L'emploi du carbonate ammonique doit être supprimé dans l'analyse des eaux (*Roessing*), **18**, 1255.

ANALYSE COLORIMÉTRIQUE. Application de la méthode de dosage colorimétrique du plomb au dosage du soufre dans le fer, l'acier et la fonte, **17**, 150. — Dosage de petites quantités de glycérine (*Nicloux*), **17**, 455. — Dosage colorimétrique du cuivre (*Heath*), **18**, 671; — de l'acide azoteux et des azotites (*Riegler*), **18**, 1254.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. Nouveau genre de boules à potasse, **18**, 177. — Fourneau à pétrole pour l'analyse élémentaire, **18**, 514. — Analyse élémentaire par méthode gazométrique avec l'aide de la bombe Berthelot

(*Zuntz et Frenzel*), **18**, 696. —

— Dosage par voie humide du carbone et de l'azote dans les matières organiques (*Fritsch*), **18**, 815. — Analyse élémentaire en autoclave sous pression (*Hempel*), **18**, 937. — Analyse élémentaire à l'aide de la bombe de Berthelot (*Kræcker*), **18**, 937. — Nacelle cloisonnée pour les combustions organiques (*Murmann*), **18**, 1249. — Analyse élémentaire des charbons, **18**, 1359.

ANALYSE DES GAZ. Voy. Gaz.

ANALYSE SPECTRALE. Voy. SPECTRALES (Recherches).

ANALYSE VOLUMÉTRIQUE. Dosage volumétrique des métaux (*Lesœur*), **17**, 26, 30, 38, 41, 49, 119, 126, 132, 140, 706. — Définition des liqueurs ou solutions dites normales (*Müller*), **17**, 313. — Sur quelques appareils gradués (*Hémo*), **17**, 343.

— Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau de mer, **17**, 624. — Dosage volumétrique du mercure (*Lesœur*), **17**, 706. — Dosage volumétrique de l'acide disulfurique, **17**, 744. — Titrage des liqueurs d'acide sulfurique, **17**, 880. — Dosage volumétrique de l'acide sulfurique combiné (*Marbouthin et Molinié*), **17**, 950, 953. — Disposition commode des fioles jaugées (*Wislicéus*), **18**, 1, 609. — Dosage volumétrique de l'anhydride carbonique, **18**, 10. — Détermination du titre de MnO⁴K (*Pavloff*), **18**, 89. — Détermination volumétrique du plomb (*Longi et Bonavia*), **18**, 203. — Conditions qui influent sur le dosage volumétrique de l'amidon au moyen d'une solution d'iode, **18**, 607. — Dosage de l'antipyrine, **18**, 608. — Sur le point final de la titration de l'argent d'après le procédé Gay-Lussac, **18**, 673. — Dosage volumétrique de l'arsenic (*Szarvazy*), **18**, 674. — Dosage volumétrique du molybdène et du vanadium (*Friedheim*), **18**, 675, 1300. — Dosage volumétrique de l'acétone (*Squibb*), **18**, 734; perfectionnement de ce procédé (*Kebler*), **18**, 1357. — Dosage volumétrique des mélanges d'éthanol et d'acétate d'éthyle, **18**, 939. — Dosage volumétrique exact des acides phosphorique et arsénique (*Christensen*), **18**, 951. — Dosage volumétrique du zinc (*Ballard*), **18**, 1008. — Dosage du cyanogène par l'azotate d'argent, **18**, 1197. — Modification apportée au procédé de dosage du fer par le permanganate, **18**, 1197.

ANÉTHOL [ou *p*-propénylanisol]. Synthèse de l'anéthol et de deux de

- ses homologues, **17**, 411. — Quelques dérivés de l'anéthol, **17**, 462.
- (CHLOR-). Prépr. Propr. Bichlorure, bibromure, **17**, 462.
- ANHYDRIDES. Nouveau mode de préparation de quelques anhydrides, **18**, 523.
- ANILIDES. Anilides de l'acide *o*-sulfo-benzoïque, **18**, 356, 357. — Quelques produits d'addition des anilides, **18**, 1161.
- ANILINE. Racémate acide d'aniline, **18**, 339. — Action sur les chlorures de l'acide *o*-sulfo-benzoïque, **18**, 356. — Emploi de l'aniline en cryoscopie, **18**, 945. — Action de PCl_5 sur l'aniline et sur ses sels, **18**, 1092. — Produit d'addition avec l'éther dicarboxyglutaconique, **18**, 1161.
- (*p*-AMINO-BENZYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, **18**, 705.
- (BENZYL-). Combinaisons mercuriques, **18**, 967.
- (BENZYLIDÈNE-). Produit d'addition avec l'éther acétylacétique, **18**, 859. — Condensation avec l'oxalate d'éthyle, **18**, 860.
- (2,4-DIBROMO-6-NITRO-). Prépr. Propr. Conversion en 2,3,5-tribromo-6-nitrobenzène, **18**, 1330.
- (2,6-DIBROMO-4-NITRO-). Préparat. Propr. Conversion en 3,4,5-tribromo-nitrobenzène, **18**, 1330.
- (DIMÉTHYL-). Son emploi en cryoscopie, **18**, 944. — Condensat. avec le chlorure de pseudosaccharine en prés. de AlCl_3 , **18**, 386.
- (*p*-DINITRO-ÉTHYLÈNE-). Préparat. Propr. Chlorhydrate, **18**, 1004.
- (ÉTHYLIDÈNE-). Préparat. Propr. Constitution des dérivés nitrosés stéréoisomériques des deux éthylidène-anilines secondaires, **18**, 576.
- (ÉTHYLIDÈNE-). [ou éthylidènediphénamine de Schiff]. Prépr. Propr., **18**, 1093.
- (MERCURIO-). Prépr. Constitution, action de CS_2 , des acides, **18**, 1217.
- (MÉTHYL-). Action sur le dichloromaléinanile, **18**, 748.
- (*m*-NITRO-). Prépr. Propr. du dérivé sulfoné, **18**, 30.
- (*p*-NITRO *o*-BENZOYLAMINO- β -NAPHTYL-). Prépr. Propr., **17**, 867. — Anhydride, **17**, 867; sa réduction en amidine, **17**, 871.
- (*p*-NITRO-*o*-BENZOYLAMINOPHÉNYL-). Prépr. Propr., **17**, 866. — Anhydride et sa réduction en amidine, **17**, 869. — Nitration de l'anhydride, **17**, 872.
- (*p*-NITRO-*o*-BENZOYLAMINO-*o*-TOLYL-). Prépr. Propr., **17**, 867. — Anhydride, **17**, 869; sa réduction en amidine, **17**, 870.
- (*p*-NITRO-*o*-BENZOYLAMINO-*p*-TOLYL-). Prépr. Propr., **17**, 867. — Anhydride, **17**, 869; sa réduction en amidine, **17**, 870; sa nitration, **17**, 872.
- (*o*-NITROBENZYL-*o*-NITRO-). Préparat. Propr., **18**, 47.
- (*o*-NITROBENZYL-*p*-NITRO-). Prépar. Propr. Réduction, **18**, 48.
- (*o*-NITROBENZYLPHÉNYL-*p*-NITRO-). Prépr. Propr. Réduction, **18**, 48.
- (*m*-NITROPHÉNACTYL-*p*-CHLOR-). Prépr. Propr., **18**, 710.
- (NITROSODIMÉTHYL-). Remarque sur la fixation de l'iode de méthyle sur ce corps, **18**, 937.
- (PHÉNACTYL-*m*-BROM-). Prépr. Propr. Chlorhydrate, **18**, 710.
- (PHÉNACTYL-*p*-CHLOR-). Prépr. Propr., **18**, 710.
- (SALICYLIDÈNE-). Action de l'anhydride phosphorique, **18**, 1155. — Dérivé sulfonique et ses sels, **18**, 1156.
- (2,3,4,6-TÉTRABROM-). Prépr. Propr. Conversion en 2,3,4,6-tétabromobenzonitrile, **18**, 1329.
- ANISALDÉHYDE [ou méthyl-*p*-oxybenzaldéhyde]. Dérivés divers, **17**, 510.
- o*-ANISIDINE (*o*-AMINO-BENZYL-). Propr. Action de l'acide formique, **18**, 49.
- (Di-*o*-NITROBENZYL-). Propr., **18**, 49.
- (*o*-NITROBENZYL-). Propr. Chlorhydrate, **18**, 49.
- (*o*-NITROBENZYLFORMYL-). Propr. Réduction, **18**, 49.
- p*-ANISIDINE (*m*-NITROACÉTYL-). Prépr. Propr., **17**, 115.
- (*o*-NITROBENZYL-). Propr. Chlorhydrate, dérivé formylé, **18**, 49.
- (SCCCINYL-). Prépr. Propr., **18**, 305.
- ANISIQUE (Acide *m*-AMINO-). Prépar. Propr., **18**, 1084.
- (Acide *m*-CHLOR-). Prépar. Propr. Ether méthylique, **18**, 1084.
- ANISOL [ou phénate de méthyle]. Migration de l'atome d'iode dans les dérivés de l'anisol, **17**, 114. — Nitration des dérivés bromés et chlorés de l'anisol, **17**, 118. — Emploi de l'anisol pour séparer la codéine de la morphine, **17**, 464. — Action de l'acide sulfurique, **18**, 465.
- (BENZÉNAZO-). Produits de réduction, **18**, 330.
- (*o*-BROMO-*p*-NITRO-). Prépr. Propr., **17**, 118.
- (*p*-BROMO-*o*-NITRO-). Prépr. Propr., **17**, 118.
- (*p*-BUTÉNYL-). Prépar. Propr., **17**, 413.
- (*o*-CHLORO-*p*-NITRO-). Prépr. Propr., **17**, 118.
- (*p*-CHLORO-*o*-NITRO-). Prépr. Propr., **17**, 119.

- (DICHLORACÉTYL-) [ou dichlorométhylanisylidicétone]. Prépar. Propr., **18**, 1080.
- (p-IODO-m-NITRO-). Prépar. Propr., **17**, 115.
- (p-ISOPENTÉNYL-). Prépar. Propr., **17**, 114.
- (p PROPÉNYL-). Voy. ANÉTHOL.
- ANISOLDISULFONIQUE (Acide). Prépar. Propr. de l'amide, **18**, 463.
- ANISOL-o-SULFONIQUE (Acide). Prépar. de l'amide, **18**, 465.
- ANISOL-p-SULFONIQUE (Acide). Amide et anilide, **18**, 465, 466.
- ANISYLPHOSPHINEUX (Acide). Propr. Sels, **18**, 453.
- ANISYLPHOSPHINIQUE (Acide). Propr. Sels, anhydride, **18**, 433.
- (Acide NITRO-). Propr. Sels, **18**, 454.
- ANTHRACÈNE-1-CARBONIQUE (Acide). Prépar. Propr. Amide, **18**, 1001.
- ANTHRANILIQUE (Acide) [ou o-aminobenzoïque]. Thio-urée de l'éther éthylique, **18**, 1009. — Amidines des acides anthraniliques, **18**, 1039.
- (Acide ACÉTYLMÉTHYL-). Propr. Dérivé benzoylé, **18**, 890.
- (Acide BENZOYLHEXAHYDRO-). Prépar. Propr. Ether éthylique, **18**, 787.
- (Acide ÉTHÉNYLDI-). Prépar. Propr. Anhydride interne et sa constitution, **18**, 1039.
- (Acide HEXAHYDRO-). Dérivés de l'acide et son éther éthylique, **18**, 786. — Chloroplatinate et chloraurate, **18**, 788. — Prépar. Propr. de l'amide, de son chloroplatinate et bromhydrate, **18**, 788. — Action de l'hypobromite de potassium sur l'amide, dérivés nitrosé et benzoylé du produit d'oxydation formé, **18**, 789.
- (Acide MÉTHYL-). Prépar. Propr. Sel de Ag, action de la phénylcarbonimide, **18**, 890; — de l'éthylcarbonimide, de la phénylthiocarbonimide, de la méthylthiocarbonimide, **18**, 891.
- (Acide NITRO-). Prépar. Propr. Dérivés diazoïques, **18**, 1009.
- (Acide m-NITROACÉTYL-). Prépar. Propr. **18**, 1009.
- (Acide NITROSOMÉTHYL-). Prépar. Propr. Réduction par Zn + HCl, **18**, 890.
- (Acide PYRUVYLDI-). Prépar. Propr. Phénylhydrazone, **18**, 1039.
- ANTHRANOL (PHÉNYLMÉTHYL-). Prépar. Propr. **17**, 980. — Oxydation par le bichromate de potassium, **17**, 981.
- (TÉTRAMÉTHYLDIAMINOPHÉNYL-). Prépar. Propr. Constitution, **17**, 342.
- (TOLYLMÉTHYL-). Prépar. Propr. Oxydat. par le bichromate de potassium, **17**, 975.
- ANTHRAQUINONE. Dérivés hydroxylaminiques, **18**, 570.
- (1-AMINO-). Prépar. Propr. Dérivé acétylé, **18**, 1001.
- (1.5-DIHYDROXYLAMINE-). Prépar. Propr., **18**, 570. — Dérivés di- et tribenzoylés, conversion en deux diaminoxyanthraquinones isomériques, **18**, 571.
- (1.8-DIHYDROXYLAMINE-). Prépar. Propr., **18**, 573.
- (1.5-DINITRO-). Action du sesquioxide de soufre, **18**, 571.
- (1-HYDROXYLAMINE-). Prépar. Propr. Transposition par SO³H⁺, **18**, 574.
- (1.5-NITROHYDROXYLAMINE-). Prépar. Propr. **18**, 573.
- (1.8-NITROHYDROXYLAMINE-). Prépar. Propr. **18**, 574.
- (OXYAMINO-). Prépar. Propr. **18**, 574.
- ANTHRAQUINONE-1-CARBONIQUE (Acide). Prépar. Propr. Ether méthylique, amide, réduction par la poudre de zinc et l'ammoniaque, **18**, 1001.
- ANTHRONE. Composé hypothétique dont on connaît les dérivés alcoylés, **17**, 878.
- (DIPHÉNYL-). Préparation en partant du chlorure de phényloxanthranol, **17**, 876; — en partant du dichlorure d'anthraquinone asymétrique, **17**, 877; — en partant du phényloxanthranol, **17**, 878. — Combinaison moléculaire avec le nitrobenzène, **17**, 879.
- (DITOLYL-). Prépar. Propr. Poids moléculaire, **17**, 986.
- (DITOLYL-3-MÉTHYL-). Sa formation dans la préparation de la ditolylphthalide, **17**, 972. — Divers modes de préparat., **17**, 988. — Propriétés et poids moléculaire, **17**, 989.
- (PHÉNYLTOLYL-). Préparation au moyen du phényloxanthranol ou de son chlorure, **17**, 984. — Propriétés et poids moléculaire, **17**, 985.
- (PHÉNYLTOLYL-3-MÉTHYL-). Prépar. Propr. Poids molécul., **17**, 987. — Constitution, **17**, 988.
- ANTIMOINE. Sa séparation du tungstène (Hallopeau), **17**, 173. — Son dosage à l'état de peroxyde (Baubigny), **17**, 463. — Sur la méthode de Reinsch pour caractériser l'antimoine et l'arsenic, **18**, 192. — Séparation d'avec l'arsenic et l'étain (Dancer), **18**, 1067. — Séparation quantitative d'avec l'arsenic (Piloty et Stock), **18**, 1067. — Application de l'eau oxygénée au dosage de l'antimoine, **18**, 1258.

- (PEROXYDE D'). Action des hautes températures sur ce corps, **17**, 461, 463.
- ANTIMONIOTUNGSTATES. Prépar. Prop. Analyse du sel de K, **17**, 170.
- ANTIPYRINE [ou 1-phényl-2,3-diméthyl-5-pyrazolone]. Constitution des combinaisons de l'antipyrine avec les phénols (*Patein*), **17**, 314. — Dérivés mercuriques halogénés de l'antipyrine, **17**, 957. — Nature des combinaisons de l'antipyrine avec les aldéhydes (*Patein*), **17**, 1022; — avec le chloral, **17**, 1025. — Combinaisons de l'antipyrine avec les chlorure, bromure et iodure de cadmium, **17**, 1045. — Action des éthers haloïdiques sur l'antipyrine (*Knorrr*), **18**, 471. — Produit d'addition du chlorure de benzoyle à l'antipyrine, **18**, 473. — Dosage de l'antipyrine (*Kippenberger*), **18**, 608.
- (4-AMINO-). Prépar. Prop., **18**, 474. — Chlorhydrate, sulfate, picrate; condensation avec l'éther acétylacétique, avec l'acide pyruvique; dérivés acétylé, formylé, dibenzoylé, **18**, 475.
- (BENZYLIDÉNAMINO-). Prépar. Prop., **18**, 475.
- (CHLOROBENZOYLATE D'). Prépar. Prop., **18**, 473.
- (CINNAMÉNYLAMINO-). Prop., **18**, 475.
- (DIMÉTHYL-4-AMINO-). Prépar. Prop., iodométhylate, **18**, 476.
- (m-NITROBENZYLIDÉNAMINO-). Prop., **18**, 475.
- (4-NITROSO-). Chlorhydrate, réduction par Sn + HCl, **18**, 474.
- (4-OXY-). Prépar. Prop. Dibromure, dérivé benzoylé, éthers méthyllique et éthylique, **18**, 474.
- (o-OXYBENZYLIDÉNAMINO-). Prépar. Prop., **18**, 475.
- (PSEUDO-iodométhylate D'). Prépar. Prop., Chloroplatinate, **18**, 472.
- (PSEUDO-iodométhylate D') [ou iodométhylate de 1-phényl-3-méthyl-5-méthoxypyrazol]. Prépar. Prop., Chloroplatinate, **18**, 471.
- APIGÉNINE. Extraction, composition, action des alcalis, **18**, 1341. — Constitution, **18**, 1342.
- (DIBROM-). Prop., **18**, 1341.
- (DIÉTHYL-). Prop. Dérivé acétylé, **18**, 1342.
- (DIMÉTHYL-). Prop. Dérivé acétylé, action de la potasse alcoolique, **18**, 1341.
- (DISAZOBENZÈNE-). Prop., **18**, 1341.
- (TRIBENZOYL-). Prop., **18**, 1341.
- APOPHYLLÉNIQUE (Ac.). Format. Prop. Réduction par Sn + HCl, **18**, 490.
- APOSAPRANINE (PHÉNYL-). Prépar. Prop., **18**, 1374.

APOSAPRANONE. Synthèse, propriété chlorhydrate, **18**, 276.

APPAREILS. Nouvel accumulateur électrique (*Tommassi*), **17**, 21. — Appareil pour le dosage de l'azote libre dans le gaz de houille épuré (*Arth*), **17**, 341, 427. — Quelques appareils gradués (*H. mol*), **17**, 343. — Nouvel appareil à fractionnement pour les laboratoires et l'industrie (*Tixier et Gu*), **17**, 392. — Nouveau modèle de flacons bouchés à l'émeri, **17**, 41. — Appareil pour l'application de l'analyse spectrale à la reconnaissance des gaz, **17**, 438. — Appareils employés pour recueillir l'air grande hauteur dans l'atmosphère, **17**, 459. — Appareil pour l'analyse industrielle des gaz (*Vignoni*), **17**, 832. — Disposition commode de fioles jaugées (*Wislicéus*), **18**, 609. — Nouveau genre de boules potasse (*Gomberg*), **18**, 177. — Appareil de cours relatif à l'Osme (*Newth*), **18**, 477. — Pompe Sprengel automatique (*Boltwood*), **18**, 513. — Nouveau genre de bélioscope (*Wiley*), **18**, 513. — Appareil pour la distillation dans le vide (*Ginzberg*), **18**, 513. — Fourneau à pétrole pour l'analyse élémentaire, **18**, 514. — Nouvel appareil de coup pour l'électrolyse de l'acide chlorhydrique, **18**, 514. — Quelques nouveaux générateurs de gaz (*Nortie*), **18**, 609. — Appareil destiné à séparer les extraits d'alcaloïdes, **18**, 609. — Pycnomètre perfectionné (*Squibb*), **18**, 657. — Nouvelle forme de pycnomètre (*Boott*), **18**, 657. — Réfrigérant en aluminium, **18**, 657. — Appareil fermant automatiquement un tuyau de gaz au moment de la fermeture d'une conduite d'eau, **18**, 658. — Appareil de correction employé dans l'hydrométrie (*de Thau*), **18**, 658. — Pompe à mercure pour la détermination des gaz du sang, **18**, 689. — Nouvelle trompe à eau (*Wetzel*), **18**, 817. — Brûleur Hansen en support pour les tubes (*Lecco*), **18**, 945. — Appareil pour la distillation à la vapeur (*Matthews*), **18**, 91. — Nouvel uréomètre (*Jolles*), **18**, 1023. — Nouveaux appareils gasométriques (*Bleier*), **18**, 1057, 11. — Appareil pour chauffer et agir en même temps les tubes scellés (*E. Fischer*), **18**, 1057. — Nouveau modèle de brûleur Hansen (*Math*), **18**, 1057. — Appareil pour l'analyse des gaz (*Smith et Iwers*), **18**, 1057. — Nouvel appareil à purifier les gaz (*Vanderhoff*), **18**, 1057.

- 18, 1057.** — Appareil pour doser la graisse des savons, **18, 1121.** — Four électrique (*Helbig*), **18, 1121.** — Nouvel uréomètre pour cliniques (*della Torre*), **18, 1121.** — Norvelle turbine de laboratoire (*Tryller*), **18, 1185.** — Nouvel appareil à extractions (*Diepolder*), **18, 1185.** — Appareil simple pour la détermination des points d'ébullition (*Jones*), **18, 1185.** — Nacelle cloisonnée pour les combustions organiques, **18, 1249.** — Flacon laveur à double effet, **18, 1249.**
- AQUA ACETOSA** de Rome. Son analyse, **18, 302.**
- ARABINOSE-ALDAZINE.** Propriétés, **18, 208.**
- ARÉCOLINE.** Prépar. Propr. de l'iodométhylate, dédoublement par la potasse fondante, **18, 1181.**
- (**DIHYDRO-**). Iodométhylate, **18, 1181.**
- ARGENT.** Dosage volumétrique, **17, 140 à 141.** — Alliages du groupe argent-cuivre, **17, 721, 722.** — Poids atomique de l'argent (*Leduc*), **17, 928.** — Poids atomique de l'argent déterminé par la méthode électrolytique (*Lepley-Hardin*), **18, 180.** — Sur le point final de la titration de l'argent d'après le procédé Gay-Lussac, **18, 673.** — Décomposition des sels d'argent par la pression, **18, 1194.**
- (**ACÉTATE D'**). Précipitation de l'argent par Pb, Co, Zn, Bi, **17, 272 à 278.**
- (**AZOTATE D'**). Action de l'acétylène sur ce sel, **17, 844.** — Action de l'hydrate cuivrique bleu sur les solutions de ce sel, **17, 894.**
- (**BIPHOSPHURE D'**). Prépar. Propr. **17, 640.**
- (**CHLORURE D'**). Dissociation des chlorures d'argent ammoniacaux, **17, 494.** — Combinaison de AgCl avec la méthylamine, **17, 726.**
- (**HYDRURE D'**). Prépar. Propr., **18, 538.**
- (**HYPOAZOTITE D'**). Préparation, **18, 428.**
- (**PÉROXYAZOTATE D'**). Décomposition et formule de ce corps, **17, 1033.**
- (**SULFATE D'**). Précipitation de l'argent par Cu, Sn, Co, Zn, Al, Fe, Cd, **17, 271 à 282.**
- (**SULFOPHÉNATE D'**). Prépar. Propr. Emploi comme désinfectant en thérapeutique, **18, 1212.**
- (**SULFURE D'**). Désulfuration à haute température, **17, 537.**
- (**TÉTRAMÉTAPHOSPHIMATE D'**). Sels tétrargentique et octargentique, **18, 192.**
- ARGON.** Combin. de l'argon avec l'eau (*Villard*), **17, 91.** — Uniformité de la répartition de l'argon dans l'atmosphère (*Schlaesing fils*), **17, 155.** — Densité de l'argon (*Leduc*), **17, 155.** — L'argon et l'azote dans le sang, **17, 1049.** — Recherches sur l'argon (*Brauner*), **18, 541.** — Etat de nos connaissances actuelles sur l'argon, **18, 686.** — Absence de l'argon dans les matières colorantes du sang, **18, 1191.** — Sa présence dans un minéral du Caucase renfermant du cérium, **18, 1249.**
- ARSENIC.** Méthode de Reinsch pour caractériser l'arsenic et l'antimoine, **18, 192.** — Cause des empoisonnements produits par les papiers peints arsénifères (*Emmerling*), **18, 329, 1248;** (*Gosio*), **18, 1248.** — Poids atomique de l'arsenic (*Hibbs*), **18, 613.** — Séparation d'avec le vanadium, **18, 626.** — Dosage volumétrique de l'arsenic (*Szarvasky*), **18, 674.** — Séparation d'avec l'étain et l'antimoine (*Dancer*), **18, 1067.** — Séparation quantitative d'avec l'antimoine (*Piloly et Stock*), **18, 1067.** — Sur la grandeur moléculaire des composés simples de l'arsenic, **18, 1193.** — Application de H²O² au dosage de l'arsenic, **18, 1253.**
- (**SÉLÉNIURE D'**). Prépar. Densité de vapeur, **18, 1065.**
- ARSENIEUX (Acide).** Son action sur certains oxydes, oxychlorures et amidochlorures métalliques, **18, 1193.**
- ARSÉNIQUE (Acide).** Dosage volumétrique exact (*Christensen*), **18, 951.**
- ASPARAGINE.** Action des hypobromites alcalins, **17, 730.**
- ASPARTIQUE (Acide).** Voy. **SUCCINIQUE (Acide AMINO-).**
- ASPERGILLUS NIGER.** Produits élaborés par cette mucédinée (*Tanret*), **17, 340, 914.** — Action de quelques sels ammoniacaux sur l'aspergillus, **17, 914.** — Dosage de l'amidon de l'aspergillus, **17, 919.** — Analyse de la fongine d'aspergillus, **17, 922.** — Etude des fungoses d'aspergillus et de leurs éthers acétiques, **17, 924.**
- ASYMÉTRIE.** Sur l'azote asymétrique (*Ladenburg*), **18, 425, 426.**
- ATISINE.** Extraction de cet alcaloïde **18, 295.** — Propriétés, chlorhydrate, bromhydrate, iodhydrate, azotate, chloroplatinate, etc., **18, 296.**
- ATROPINE.** Nouveaux sels d'or, **18, 1175.**
- AUTOCATALYSE.** Sur l'autocatalyse, **18, 184.** — Ethérification directe expliquée par l'autocatalyse, **18, 306.**

AZIMIDÉES (Combinaisons). Recherches de Willgerodt, **18**, 1228.
 — (Combinaison NITROSO-). Recherches de Willgerodt, **18**, 1228.
 — (Combinaison Oxy-). Recherches de Willgerodt, **18**, 1228.
 AZINES. Sur les azines hydrogénées, **18**, 478.
 AZINITROSÉES (Combinaisons). Recherches de Willgerodt, **18**, 1228.
 — (Combinaisons Oxy-). Recherches de Willgerodt, **18**, 1228.
 AZOBENZÈNE. Formation par l'action du chlorure de chaux sur la phénylhydrazine, **18**, 715.
 — (TRIAMINO-). Prépar. Propr. (Tauber et Walder), **18**, 1275; (Mochlan et L. Meyer), **18**, 1332. — Dérivé triacétylé, **18**, 1332.
 AZOÏQUES (Composés). Réduction des combinaisons azoïques, **18**, 389. — Matières colorantes azoïques dérivées des acides sulfoniques de l' α -naphthol et de l' α -naphtylamine, **18**, 719. — Études dynamiques sur la formation des azoïques, **18**, 970.
 — (Composés AMIDO-). Vitesse de formation des amidoazoïques, **18**, 970.
 — (Composés Oxy-). Constitution des corps oxyazoïques (Auwers), **18**, 389. — Vitesse de formation des oxyazoïques, **18**, 970. — Quelques composés oxyazoïques nouveaux, **18**, 970.
 AZO- α -NAPHTYLAMINE (p-TOLUÈNE-). Prépar. de cette mat. color. azoïque, **18**, 880.
 AZONIUMS. Préparation et propriétés d'un chlorure d'azonium isomère avec le chlorhydrate de diphenyl-fluorindine, **18**, 278. — Relations entre les bases azoniums et les safranines (Fischer et Hepp), **18**, 855. — Bases azoniums de l'aposafranine, de la rosinduline et de leurs isomères, **18**, 855.
 AZOPHÉNOL (BENZÈNE-). Combinaisons avec l'acide chlorhydrique et action de l'eau sur le chlorhydrate, **18**, 1167.
 — (o-CHLOROBENZÈNE-). Propr. du chlorhydrate et action de l'eau sur ce corps, **18**, 1167.
 AZOQUINONES. Recherches de Kehrman et Goldenberg, **18**, 1270.
 AZOTATES. Action des acides azotique, sulfurique, chlorhydrique et phosphorique étendus sur les azotates en prés. de l'éther (Tanret), **17**, 497. — Combinaisons avec la phénylhydrazine, **17**, 845. — Dosage des azotates (Fields), **18**, 623. — Décomposition des azotates par une bactérie, **18**, 939.
 AZOTE. Densité de l'azote (Leduc), **17**, 155. — Dosage de l'azote libre dans

le gaz de houille épuré, **17**, 477.
 — Absorption électrique de l'azote par les composés carbonés, **17**, 459. — Poids atomique de l'azote (Leduc), **17**, 928. — Sur la présence stéréochimie de l'azote (Clau et Hasfelin), **18**, 348. — Sur l'azote asymétrique (Ladenburg), **18**, 425, 426. — Réfraction atomique de l'azote (Traube), **18**, 523. — Présence de l'azote ammoniacal dans les roches du terrain primitif, **18**, 528. — Poids atomique de l'azote (Hibbs), **18**, 613. — Dosage par voie humide de l'azote dans les matières organiques (Fritsch), **18**, 815. — Oxydation électrique de l'azote (Lord Rayleigh), **18**, 822; (de Lepel), **18**, 403. — Combustion de l'azote (Bleier), **18**, 1191.
 — (BIOXYDE N°). Action sur le mercure-diphényle, **18**, 745; — sur le nitrosobenzène, **18**, 716.
 — (CHLOROSULFURES N°). Prépar. Propr. Structure cyclique de $\text{Az}^2\text{S}^2\text{Cl}^2$ (Andreucci), **18**, 528. — Préparat. de $\text{Az}^2\text{S}^2\text{Cl}^2$ et $\text{Az}^2\text{S}^2\text{Cl}^2$ (Muthmann et Seither), **18**, 823.
 — (CHLORURE N°). Sur la diminution de son explosibilité et sa vitesse de décomposition, **18**, 1055. — Composition, **18**, 1192.
 — (IODURE N°). Constitution du solidant iodure d'azote (Chattaway), **18**, 613.
 — (PEROXYDE N°) [ou hypoazotide]. Action sur les isonitrosocétones aliphatiques, **18**, 954.
 — (SULFURE N°). Prépar. **18**, 527. — Propr. Action du chlore, **18**, 528. — Action des halogènes et dérivés divers, **18**, 823.
 AZOTEUX (Acide). Action catalytique de l'acide azoteux, **18**, 80. — Action sur la camphoroxime (Angeli), **18**, 154, 158, 164, 284; — sur la camphénonoxime, **18**, 283. — Réaction sensible et très simple de l'acide azoteux (Riegler), **18**, 622. — Détermination colorimétrique de petites quantités d'acide azoteux (Riegler), **18**, 1254.
 AZOTEUX (Anhydride). Recherches sur l'anhydride azoteux gazeux (Porschnef), **18**, 3.
 AZOTIQUE (Acide). Coefficients de partage de l'acide azotique entre l'eau et l'éther (Tanret), **17**, 340, 388, 497. — Sur le potentiel de l'acide azotique, **18**, 80. — Formation d'ammoniaque dans l'électrolyse de l'acide azotique, **18**, 80. — Action nitrante de AzO^2H sur les carbures saturés et leurs dérivés, **18**, 87. — Action sur les aldéhydes aliphatiques, **18**, 203. — Réactions colo-

rées que donne l'acide azotique avec certains composés aromatiques **18**, 737.

AZOTIQUE (Anhydride). Action sur les carbures éthyléniques, **18**, 831, 1302.

AZOTITES. Recherche et dosage des azotites dans les eaux (*Barbet et Jandrier*), **17**, 160. — Recherche des azotites en prés. des sulfites (*Péchaud*), **17**, 331. — L'acide β -naphtholsulfurique comme réactif des azotites alcalins, **17**, 495. — Transform. des azotites en cyanures, **18**, 829. — Détermination quantitative des azotites (*Grützner*), **18**, 10.8. — Réaction très sensible des azotites et leur dosage colorimétrique (*Riegler*), **18**, 1254.

AZOTURES. Azoture de tellure, **17**, 254. — Azotures de thallium, **18**, 198. — Azoture de magnésium comme agent de substitution, **18**, 1026.

B

BACILLES. Nouveau bacille produisant de l'acide butyrique aux dépens de la glycérine, **18**, 655.

BACTÉRIES. Décomposition des azotates par une bactérie, **18**, 939. — Vie animale sans bactéries dans le tube digestif, **18**, 1245.

BAPTIGÉNINE. Format. Composition, **18**, 1344.

BAPTIGÉNINE. Format. Composition, **18**, 1343. — Réactions, **18**, 1344.

BAPTISINE. Mode d'extraction, propriétés, dérivés, **18**, 1343.

BAPTITOXINE. Etude de ses sels, **18**, 1344.

BARBITURIQUE (Acide). Voy. URÉE (MALONYL-).

BARYUM. Analogies des sels de baryum, calcium, strontium, **18**, 828.

— (BORURE DE). Prépar. Propr. Analyse, **17**, 1019.

— (CHLORURE DE). Occlusion du chlorure dans le sulfate précipité, **18**, 434.

— (HYPOSULFITE DE). Son emploi pour la titration des liqueurs dans l'iodométrie, l'acidimétrie et l'alcalimétrie, **18**, 952.

— (MÉSOTARTRATE DE). Propriétés, **18**, 438.

— (PARATARTRATE DE). Composition, propriétés, **18**, 438.

— (PYROMUCATE DE). Carbone gazeux C^H^4 fourni par la pyrogénéation de ce sel, **17**, 614.

— (RUTHÉNOCYANURE DE). Préparat. Propr., **18**, 203.

— (TÉTRAMÉPHOSPHIMATE DE). Prépar. Propr., **18**, 192.

— (TUNGSTOBITARTRATE DE). Prépar. Propr., **18**, 110.

BASES. Combinaisons des sels métalliques avec les bases organiques, **17**, 726. — Electrolyse des bases en prés. d'ammoniaque, **18**, 2. — Action des bases sur les anhydrides des acides succinique, glutarique et camphorique bromés, **18**, 23. — Action des bases aromatiques sur l'acide o-phthalaldéhyde, **18**, 133. — Base colorée (C^6H^4Az)² dérivée de la benzylphthalimidine, **18**, 380. — Bases résultant de l'action des iodures alcooliques sur les indols, **18**, 577, 580, 862. — Bases dérivées de la méthylphénylthiosomicarbazide, **18**, 584, 585. — Nouvelles bases retirées du goudron de houille, **18**, 594. — Base résultant de l'action de l'hydroxylamine sur la phorone, **18**, 644. — Constitution des bases colorées du triphénylméthane, **18**, 648. — Bases p-nitrobenzylées, **18**, 704. — Deux bases isomériques obtenues en réduisant la dipipéridéine par $Sn + HCl$, **18**, 720. — Bases bromées de la série grasse, **18**, 836. — Base dérivée de la di-épichlorhydrine, **18**, 860. — Bases putréfactives contenues dans les poissons fermentés en saumure, **18**, 940. — Etude des bases de Schiff résultant de la condensation de l'éthanal avec l'aniline, **18**, 1093. — Base dérivée de l'az-diméthylpyrrol par réduction, **18**, 1101. — Emploi de l'iodure de bismuth pour isoler les bases organiques, **18**, 1111. — Base pyridique C^6H^4Az résultant de la condensation de l'az-diméthylloxazol avec l'éthanal, **18**, 1334.

BAUME BLANC DU PÉROU. Origine et principes constitutifs, **18**, 727.

BÉBIRINE. Extract. Propr. Chlorhydrate, iodométhylate, dérivés acétylé et benzoylé, **18**, 498.

BECS DE GAZ. Brûleur de Bunsen avec support pour les tubes (*Lecco*), **18**, 945. — Nouveau modèle de brûleur Bunsen (*Marshall*), **18**, 1057.

BENZALDÉHYDE [ou *benzène-méthylal*]. Condensation avec le choracétylpyrogallol, **18**, 56. — Combinaison avec la semioxamazide, **18**, 836. — Action sur les cétones, **18**, 1322.

— (p-AZOXY-). Prépar. Propr.. Phénylhydrazone, oxydation, **18**, 1145.

— (2.5-DICHLORO-). Formation et dérivés, **18**, 196.

- (*m*-DICHLORO-*p*-OXY-). Prépar. Propr., Oxime, etc., **18**, 33.
- (*m*-DIHODO-*p*-OXY-). Prépar., **18**, 31. — Sels de Na, Ag, oxime, phénylhydrazone; action sur l'aniline, la *p*-toluidine, les naphtylaminés, etc., **18**, 32.
- (*p*-DIMÉTHOXY-) [ou aldéhyde diméthylgentsique]. Format. Propr., **17**, 947.
- (2,4-DIMÉTHYL-). Hydrazone et phénylimide, **17**, 369.
- (ISOPROPYLMÉTHYL-). Prépar. Propr., **17**, 913. — Condensation avec la propanone, **17**, 914.
- (MÉTHYL-*p*-OXY-). Voy. ANISALDÉHYDE.
- (*o*-NITRO-). Condensation avec le cyanacetate d'éthyle, **18**, 876.
- (*m*-NITRO-). Réduction électrolytique, **18**, 1313.
- (*p*-NITRO-). Réduction par la poudre de zinc (*Kirpal*), **18**, 1145. — Réduction électrolytique (*Gattermann*), **18**, 1313.
- (*m*-OXY-). Condensation avec le chloracétylpyrogallol, **18**, 57.
- (*p*-OXY-). Formation, **17**, 948. — Condensation avec le chloracétylpyrogallol, **18**, 57; — avec le cyanacetate d'éthyle, **18**, 875.
- (*p*-PHÉNYL-). Prépar. Propr. Hydrazone, **17**, 810.
- BENZALDÉHYDEDICARBONIQUE (Acide). Combinaison avec l' α -naphtylamine, **18**, 1089.
- BENZALDÉHYDINE (VÉRATRYL-). Prépar. Propr., **17**, 819.
- BENZALDOXIME. Formation, **18**, 1315.
- (β -ANISYL-). Dédoublément par HCl, **18**, 1317.
- (β -BENZYL-). Action de l'isocyanate de phényle, **18**, 1316.
- (*p*-BROMO-). Prépar. Propr. des isomères *syn* et *anti*, **18**, 1211.
- (*o*-CYANO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, conversion en *o*-cyano-benzamide, en *o*-phthalonitrile, **18**, 1081.
- (*m*-NITRO-*p*-OXY-). Prépar. Propr., Transformat. par l'anhydride acétique en acétyl-*m*-nitro-*p*-oxybenzonitrile, **18**, 971.
- BENZALSULTIME. Structure, **18**, 383.
- (DIMÉTHYL-*p*-AMINOPHÉNYL-). Prépar. Structure, **18**, 384, 386.
- (PHÉNYL-). Prépar., Structure, **18**, 384, 385.
- BENZAMIDE. Action successive du brome et de la potasse, **17**, 420. — Hydrolyse des benzamides substituées, **18**, 877.
- (*o*-CYANO-). Format. Propr. Dérivé acétylé, action des vapeurs nitreuses, **18**, 1081.
- (DIÉTHYLAMINO-). Prépar. Propr., **18**, 1076.
- (*o*-NITRO-). Préparation, **17**, 1041. — Saponification incomplète par les acides minéraux, **18**, 957.
- BENZAMIDINE. Action sur le dicarboxyglutacéate d'éthyle, **18**, 804, 1101.
- BENZAMIDOSULFONIQUE (Acide). Format. Propr. Sels, **18**, 455.
- BENZANILIDE. Modes de formation, **18**, 31. — Constitution, **18**, 634.
- (FORMYL-). Prépar. Propr., **18**, 681.
- (*p*-NITRO-) ORTHONITRÉE. Prépar. Propr. Réduction par Sn + HCl, **17**, 618.
- BENZÈNE. Action du chlorure de chloracétyle en prés. de AlCl₃, **17**, 506; — du chlorure d'éthylalyle en prés. de AlCl₃, **17**, 506. — Action sur les chlorures de l'acide *o*-sulfo-benzoïque en prés. de AlCl₃, **18**, 357, 386. — Condensation avec le chlorure de pseudosaccharose, en prés. de AlCl₃, **18**, 387. — Combinaison moléculaire avec le bromhydrate d'*o*-toluidine, **18**, 550. — Dosage simultané de la vapeur de benzène et de l'éthylène, **18**, 601. — Action du chloral sur le benzène en prés. de AlCl₃ (*Blitz*), **18**, 992, 995. — Figure dans l'espace représentant la structure du benzène (*Collie*), **18**, 1142. — Action des chlorures d'acides sur le benzène en prés. de FeCl₃, **18**, 1149. — Action du chlorure de l'acide dichlorobuténalique et du bromure de l'acide dibromobuténalique sur le benzène en prés. de AlCl₃, **18**, 1153.
- (*m*-BROMONITRO-). Prépar., **18**, 1085.
- (CHLORACÉTYL-). Format. Propr., Action sur le toluène en prés. de AlCl₃, **17**, 506.
- (DIAMINODINITRO-). Prépar. Constitution, dérivé acétylé, base anhydre, azimide, **18**, 711.
- (1,4-DICHLORO-2,5-DIBROMO-) Prépar. Propr., **18**, 1083.
- (DICHLORODIMÉTHOXY-). Constitution de l'oxyde du dibenzoate, **18**, 702. — Action de l'amylamine, du méthylate de sodium, **18**, 708.
- (*m*-DINITRO-). Action des sels alcalins, **18**, 30.
- (DINITROCHLORO-). Action du sulfure de sodium, **18**, 347.
- (NITRO-). Son emploi comme solvant dans les recherches cryoscopiques, **18**, 65. — Propriétés physiques, **18**, 1141. — Action du sodium sur le nitrobenzène (*Zamb*), **18**, 1144. — Réduction électrolytique en prés. de benzaldéhyde, **18**, 1314.

- (1,4-NITROCHLORO-). Action du sulfure de sodium, **18**, 346.
- (NITROSO-). Combinaison avec le bioxyde d'azote, **18**, 716. — Condensation avec l'*o*-amino-*p*-nitrophénol, avec l'*o*-amino-*p*-cyanophénol, **18**, 971.
- (PHÉNYLGUANAZYL-). Format. Constitution, **18**, 685. — Action de AzO'H, **18**, 686.
- (TÉTRAMINO-) SYMÉTR. Synthèse au moyen du dinitrodichlorobenzène, **18**, 1162.
- (TÉTRAMINO-) ASYMÉTR. Prépar. Prop. du trichlorhydrate, action des dicétones, dérivé tétracétylé, oxydation par FeCl₃, **18**, 714.
- (TRIAMINONITRO-). Prépar. Constitution, dérivé triacétylé, anhydrobase, **18**, 714.
- (TRIBENZOYLÈNE-). Prépar. Prop., **18**, 1321.
- (2,3,5-TRIBROMO-6-NITRO-). Préparat. Prop., **18**, 1330.
- (TRINITRO-). Action de l'hydroxylamine, **18**, 344.
- BENZÈNEMÉTHYL-THIO-MÉTHANE (*m*-NITRO-) [ou sulfure de *m*-nitrobenzyl-méthyle]. Prépar. Prop., **18**, 968.
- BENZÈNE-OXY-BENZÈNE. Voy. PHÉNYLIQUE (Ether).
- BENZÈNESULFANILIDE. Formation, **18**, 683. — Action du chlorure de benzoyle, **18**, 684.
- (FORMYL-). Prépar. Prop., **18**, 683.
- BENZÈNESULFINIQUE (Acide). Action sur les diazoïques, **18**, 718.
- BENZÈNESULFONE (*m*-AMINO-). Ether éthylénique et son dédoublement par les alcalis, chlorhydrate, sulfate, **18**, 769.
- (*m*-NITRO-). Ether éthylénique, **18**, 769.
- BENZÈNESULFONIQUE (Acide *o*-CYANO-). Prépar. Prop. des sels de Am, Na, K, Ba, **18**, 455.
- (Acide *p*-NITRO-*o*-CYANO-). Format. Prop. Sels, chlorure, amide, anilide, **18**, 1086.
- BENZÈNETHIOL (*o*-AMINO-). Action de l'acide bromacétique, du bromure de bromacétylé, de l'*o*-bromacétophénone, du bromure d'éthylène; éthers éthylénique et brométhylque, **18**, 848.
- BENZÈNE-THIO-NITROBENZÈNE [ou sulfure de phényle mononitré]. Prépar. Prop., **18**, 347.
- (AMINO-). Prépar. Prop. Constitution, dérivé acétylé, **18**, 347.
- BENZÉNYLMÉTHYL- β -NAPHTHYLAMIDEPHÉNYLIMIDINE. Prépar. Prop. Iodhydrate, **18**, 1164.
- BENZÉNYLMÉTHYL-*m*-NITROPHÉNYLAMIDEPHÉNYLIMIDINE. Prépar. Prop. Iodhydrate, **18**, 1164.

- BENZÉNYLMÉTHYLPHÉNYLAMIDE- β -NAPHTHYLIMIDINE. Préparat. Prop. Iodhydrate, **18**, 1164.
- BENZÉNYLMÉTHYLPHÉNYLAMIDE-*m*-NITROPHÉNYLIMIDINE. Prépar. Prop. Iodhydrate, **18**, 1164.
- BENZÉNYLMÉTHYLPHÉNYLAMIDINE. Prépar. Prop. Iodhydrate, picrate, **18**, 1163.
- BENZÉNYL NAPH TÉNYL DIHYDRAZIDINE. Prépar. Prop. Action de l'acide acétique bouillant, **18**, 1225.
- BENZÉNYL-*m*-NITRODIPHÉNYLAMIDINE. Prépar. Prop. Iodhydrate, dérivés méthylés, **18**, 1164.
- BENZÉNYLPÉNYLAMIDE BENZYLIMIDINE. Prépar., **18**, 1165.
- BENZÉNYLPHÉNYLAMIDINE. Prépar. Prop. Iodhydrate, **18**, 1163.
- BENZÉNYLPHÉNYLÉNAMIDINE (*p*-AMINO-). Prépar. Prop. Dérivé diazoïque et sa conversion en matière colorante, **17**, 819, 733.
- BENZÉNYLPHÉNYL- β -NAPHTHYLAMIDINE. Prépar. Prop. Dérivés méthylés, **18**, 1164.
- BENZHYDROL [ou diphenylcarbinol]. Ether éthylique, **18**, 128, 995. — Ether-oxyde, **18**, 132.
- (*p*-AMINO-). Prépar. Prop., **18**, 1040.
- Condensation avec la diméthylaniline, **18**, 1041.
- (TÉTRAMÉTHYLDIAMINO-). Action sur l'acide *p*-sulfanilique, **17**, 517; — sur l'acide *m*-sulfanilique, **17**, 518.
- BENZIDINE. Action du furfurol (Ehrhardt), **18**, 1276; (Schiff), **18**, 1328.
- (DIFURFURYLIDÈNE-). Prépar. Prop. (Ehrhardt), **18**, 1276; (Schiff), **18**, 1328.
- (MÉTHOXYL-) [ou 4,4'-diamino-2-méthoxydiphényle]. Prépar. Prop., **18**, 392.
- BENZILE [ou diphenyl-1,2-éthanedi-one]. Condensation avec l'acétone, **18**, 700; — avec l'acide acétone-dicarbonique, **18**, 701; — avec l'acide lévulique, **18**, 702; — avec le tétraminobenzène, **18**, 714. — Prétendue condensation du benzile avec l'éthanol, **18**, 1321.
- (ACÉTONE-). Mode de formation, **18**, 700.
- (ANHYDRACÉTONE-). Prépar. Constitution, oxydation, réduction, **18**, 701.
- (DIMÉTHYLANHYDRACÉTONE-). Prépar., **18**, 701.
- BENZILECARBONIQUE (Acide ANHYDRACÉTONE-). Prépar. Réactions, **18**, 701.
- BENZIMIDAZOL. Ce corps est aussi désigné sous le nom de méthénylphénylénamidine.

- (AMINO. Prépr. Prop. Chlorhydrate, sulfate, picrate, dérivé acétylé, **18**, 1273.
- *p*-PHÉNYL- β -BENZYLHEXAHYDRO-). Prépr. Propr., **18**, 790.
- BENZIMIDE. Divers dérivés des éthers de la benzimide, **18**, 684.
- BENZOBROMAMIDE. Action de l'éthylate de sodium, **18**, 966; — du méthylate de sodium, **18**, 1076.
- (*m*-BROMO-). Propr. Action du méthylate de sodium, **18**, 1076.
- (*m*-NITRO-). Action de l'éthylate de sodium, **18**, 966.
- (*p*-NITRO-). Action de l'éthylate de sodium, **18**, 966.
- BENZOÏNE (PHÉNYL-). Prépr. Propr. de l'éther éthylique, **18**, 128, 995; son dédoublement par la soude, **18**, 995.
- BENZOÏQUE (Acide *m*-AMINO-). Action du chloroforme et de la potasse, **18**, 135.
- (Acide *m*-AMINO-*p*-OXY-). Prépr. Propr., **18**, 970.
- (Acide *p*-ANILIODINITRO-). Prépr. Propr. Sels de Na, Ca, **18**, 557. — Ether éthylique, action du sodomalonate d'éthyle en présence d'éthanol, **18**, 558.
- (Acide *p*-AZOXY-). Format. Propr., **18**, 1145.
- (Acide BENZÉNAZO-*p*-OXY-). Prépr. Propr., **18**, 970.
- (Acide *m*-BROMO-). Nouveau mode de préparation, **18**, 1084.
- (Acide *p*-BROMO-*m*-DINITRO-). Prépr. Propr., **18**, 556. — Sels, éther éthylique, action de l'aniline, **18**, 557. — Action de la pyridine, de HCl en tube scellé, **18**, 559.
- (Acide *m*-BROMO-*p*-OXY-). Ether méthylique, **18**, 34.
- (Acide *p*-CHLORO-*m*-DINITRO-). Prépr. Propr. Réactions, **18**, 559.
- (Acide *m*-CHLORO-*p*-OXY-). Prépr. Propr. Ether méthylique, **18**, 1084.
- (Acide DIBROMODIOXYBENZOYL-). Prépr. Propr. Transformation en éosine, **18**, 374.
- (Acide *m*-DIBROMO-*p*-OXY-). Ether méthylique, **18**, 34.
- (Acide DIÉTHYLOXYPHOSPHINE-). Propr. Anilide, combinaison chloromercurelle, **18**, 760.
- (Acide DIODO-IODOCHLORO-). Prépr. Propr., **18**, 1262.
- (Acide *m*-DIBROMO-*p*-OXY-). Prépr. Propr., **18**, 32. — Ether méthylique, **18**, 34.
- (Acide DIMÉTHYLAMINOBENZOYL-). Prépr. Propr. du dérivé sulfonique, **18**, 582.
- (Acide DIMÉTHYLOXYPHOSPHINE-). Prépr. Propr. Sels, combinaisons avec HgCl², AuCl³, PtCl⁴, **18**, 759.
- Chlorure, anilide, **18**, 760.
- (Acide ETHOXYDINITRO-). Prépr. Propr. Sel de Na, **18**, 841.
- (Acide *o*-ETHYL-). Prépr. Propr. Sels, éther éthylique, chlorure, amide, dérivés nitrés, **18**, 372.
- (Acide *m*-IODO-*p*-OXY-). Prépr. Propr. Ether méthylique, **18**, 3.
- (Acide HEXAHYDRO-). Le même acide hexahydrobenzoïque d'Asd est probablement un acide méso cyclopentanecarbonique (Markownikoff), **18**, 992.
- (Acide *o*-MÉTHOXYSULFAMIDO-). Action de la potasse fondante, **18**, 1156.
- (Acide *m*-NITRO-). Réduction électrolytique en prés. de benzaldéhyde, **18**, 1314.
- (Acide NITROPHÉNYLHYDRAZINE-). Prépr. Propr. de l'éther éthylique, **18**, 1010.
- (Acide *o*-NITROSO-). Formait propriétés, conversion en acide thranilique, **18**, 146.
- (Acide *p*-NITRO-*o*-SULFO-). Prépr. Propr. Constitution des deux chlorures d'acides isomériques et de l'ammoniaque sur ces chlorures, **18**, 1085. — Transformait du chlorure symétrique en sulfimide, dérivés argentique, potassique, rytique, calcique, méthylique, éthylique, etc., de cette imide (Bam et Gray), **18**, 1086.
- (Acide *o*-OXYAMYL-). Prépr. Propr. Sel de Ag, transformation SO²H² en anhydride ou butyphalide, **18**, 1236.
- (Acide *o*-OXYAMYLHEXAHYDRO-). Format. Propr. Ovide, **18**, 1236. — Conversion en hexahydrobutylphthalide, **18**, 1236.
- (Acide *o*-OXYSULFAMIDO-). Prépr. Propr. Sels, **18**, 1157.
- (Acide *m*-SULFAMIDO-). Prépr. de Ba, Ag, **18**, 854.
- (Acide *o*-SULFO-). Structure, deux chlorures isomériques, **18**, 354. — Préparation et réactions ces chlorures, **18**, 375. — Relation entre les anilides de l'acide *o*-sulfobenzoïque, **18**, 357.
- (Acide THIODAMINO-). Prépr. Propr., **18**, 1262.
- (Acide THIODICHLORO-). Prépr. Propr. Conversion en acide diiodosochlorobenzoïque, **18**, 1263. — Dichlorure et tétrachlorure, **18**, 1263.
- (Acide THIODIAMINO-). Prépr. Propr. Sel de Ag, **18**, 370.
- (Acide *o*-URÉTHANE-HEXAHYDRO-). Prépr. Propr. Ether éthylique, **18**, 787.

BENZONITRILE (Acétyl-*m*-nitro-*p*-oxy). Prép. Propr. Conversion en *o*-nitro-*p*-cyanophénol, 18, 971.
 — (*p*-Chloro-). Prép. Propr., 17, 1044.
 — (Diméthylamino-). Prépar. Propr., 18, 1076.
 — (*o*-Éthyl-). Prép. Propr. Conversion en *o*-éthylthiobenzamide, 18, 373.
 — (Tétrabromo-). Prép. Propr. des isomères (2.3.4.5) et (2.3.4.6), 18, 1329.
BENZO-*p*-OXAZINE (α -Méthyl-). Formation, constitution, 18, 1174.
 — (β -Méthyl-dihydro-) [ou 2-méthyl-phénemorpholine]. Prép. Action sur le cyanate et le thiocyanate de potassium, 18, 1174.
BENZOPHÉNONE. Dérivés divers, 18, 841, 961, 1264. — Nouveau mode de préparation, 18, 1149.
 — (*p*-Amino-). Réduction par l'amalgame de sodium, 18, 1040.
 — (Aminooxy-). Prépar. Propr., 18, 1312.
 — (*o*-Chloroxy-). Prép. Propr., 18, 1150.
 — (Di-*p*-bromo-). Format. Propr., 18, 994.
 — (Di-*o*-di-*p*-tétraoxy-). Prép. Propr. Transformation en 3.6-dioxyanthone, 18, 971.
 — (Hexahydro-). Prép. Prop. Oximes α et β , 18, 1319.
***o*-BENZOPHOSPHINIQUE** (Acide). Propr. Chlorure, 18, 761.
***m*-BENZOPHOSPHINIQUE** (Acide). Prép. Propr. Sels, chlorure, 18, 762.
***p*-BENZOPHOSPHINIQUE** (Acide). Prép. Sels, éther-acide, amide, anilide, 18, 759.
 α -BENZOPINACOLINE. Structure, réduction par le sodium, 18, 132.
 — (Tétranitro-). Format. Prop., 18, 934.
 β -BENZOPINACOLINE. Structure, action du zinc-éthyle, 18, 132.
BENZO-*p*-THIAZINE. Dérivés divers, 18, 813.
 — (Cétodihydro-). Préparation, 18, 848.
 — (Phényl-). Préparat., 18, 848.
BENZOYLATION. Benzoylation du gaïacol, 18, 841, 961; — du triméthylpyrogallol, 18, 812. — Benzoylation des sels de potassium du diazobenzène, de l'isodiazobenzène et de l'isodiazo-*p*-toluène (*Bamberger*), 18, 853. — Benzoylation des diazoïques normaux et des isodiazoïques (*Hantzsch*), 18, 854. — Benzoylation du vérolol, 18, 961; — de l'*o*-nitro-*p*-phénylenediamine, 18, 967.

BENZOYLCARBONIQUE (Acide *o*-Dichloronitréthyl-). Préparation et constitution du dérivé acétylé et sa conversion en dérivé indénique, 18, 791.
BENZOYLE (Azoture de). Prép. Propr. Distillation sèche, 18, 1017.
 — (Chlorure de). Action sur les diazoïques normaux et les isodiazoïques (*Bamberger*), 18, 853; (*Hantzsch*), 18, 854. — Produit d'addition avec la méthylquinaldone, 18, 973.
 — (Péroxyde de). Prépar. Action de la phénylhydrazine, de l'ammoniaque alcoolique, 18, 334. — Propriétés et réactions, dérivé nitré, 18, 1267.
BENZYLAMINE. Action de l'anhydride maléique, 18, 123; — de l'oxyde d'éthylène, 18, 140. — Racémate acide, 18, 339. — Action sur l'acide aminosulfonique, 18, 878.
 — (*o*-Amino-). Condensations des bases secondaires dérivées de ce corps, 18, 1217.
 — (Aminosulfonate de). Préparat. Transposition en benzylaminosulfonate de benzylamine, 18, 878.
 — (Benzylloxamate de). Formation. Propr., 18, 990.
 — (Brométhyl-). Picrate, bromhydrate et sa distillation avec la potasse, 18, 139; sa réaction avec le thiocyanate de potassium, 18, 140.
 — (Chloréthyl-). Chlorhydrate, chloroplatinate, 18, 139.
 — (Di-*o*-amino-). Prép. Prop. Chlorhydrate, dérivé tribenzoylé; condensation avec CS₂ avec l'acide azoteux, avec la benzaldéhyde, 18, 1218.
 — (Dibrométhyl-). Bromhydrate, picrate, 18, 140.
 — (Di-*o*-nitro-). Prép. Propr. Chlorhydrate, réduction par Sn + HCl, 18, 1217.
 — (Dioxéthyl-). Prép. Propr., 18, 140.
 — (Oxéthyl-). Prép. Propr. Chloraurate, picrate, 18, 139.
BENZYLE (Bis-azoxy-). Prép. Propr., 18, 1315.
 — (Bis-nitroso-). Nouvelle synthèse des bis-nitrosobenzyles substitués, 18, 1210; leur constitution, 18, 1220.
 — (Bis-nitroso-*p*-bromo-). Prép. Propr. Dédoublément par le méthylate de sodium, 18, 1211.
 — (Bis-nitroso-*o*-nitro-). Prép. Propr. Action du méthylate de sodium et de l'iode de méthyle, 18, 1211.
 — (Bis-nitroso-*p*-nitro-). Mode de préparation, 18, 1210.
 — (Cyanure de). Condensation avec le méthylal, avec la desoxybenzoïne, 18, 876; — avec le benzoate d'é-

- thyle, **18**, 1147; — avec le formate d'éthyle, l'acétate d'éthyle, etc., **18**, 1148.
- (DIBROMO-*p*-DIMÉTHYL-*p*-OXY-). Prép. Propr. du sulfure et de son éther diméthylque, **18**, 247.
- (HYPOAZOTITE DE). Prép. Propr., **18**, 429.
- (*o*-NITRO-). Action du chlorure d'*o*-nitrobenzyle sur l'hydroxylamine, **18**, 704; — sur l'ammoniaque, **18**, 1217.
- (*m*-NITRO-). Thiocyanure, sulfhydrate, disulfure, **18**, 968. — Sulfure, **18**, 969.
- (*p*-NITRO-). Action du chlorure de *p*-nitrobenzyle sur les amines grasses primaires, **18**, 704.
- (*o*-PROPIONYLAMIDO-). Prép. Propr. du disulfure, **18**, 1098.
- BENZYLQUE (Alcool *m*-AMINO-). Prép. Propr. Dérivés monoacétylé et diacétylé, **18**, 968.
- (Alcool 2.5-DIMÉTHYL-3.6-DIBROMO-4-OXY-). Formation et constitution, **18**, 244. — Synthèse, éthers méthyllique, diméthyllique, méthyléthyllique, oxydation par AzO^{H} , réduction par l'amalgame de sodium, **18**, 246.
- (Alcool 2.5-DIMÉTHYL-4-OXY-). Action du brome, **18**, 844.
- (Alcool *m*-NITRO-). Réduction par le zinc et HCl , **18**, 968.
- (Alcool 2.3.6-TRIBROMO-5-MÉTHYL-4-OXY-). Prép. Propr. Ether méthyllique, oxydation par AzO^{H} , **18**, 248.
- BENZYSULTAME. Structure et dérivés de cet anhydride, **18**, 383.
- (DIPHÉNYL-). Prépar. Structure, **18**, 384. — Sel potassique, **18**, 385.
- BENZYSULTONE. Structure et dérivés de cet anhydride, **18**, 383.
- (DIPHÉNYL-). Formation, structure, **18**, 384.
- BETTERAVE. Substances azotées contenues dans le jus de betterave, **18**, 600.
- BEURRE DE CACAO. Coefficient de l'iode, **18**, 1023.
- DE VACHE. Fabrication du beurre par l'emploi de ferments sélectionnés, **18**, 1248.
- BIBLIOGRAPHIE. *P. Guichard*: Industrie de la distillation, **17**, 96. — *A. Gautier*: Leçons de chimie biologique normale et pathologique, **17**, 208. — *A. Trillat*: Le méthanal et ses applications pour la désinfection des locaux contaminés, **17**, 256. — *A. Scheurer-Kestner*: Pouvoir calorifique des combustibles solides, liquides et gazeux, **17**, 335. — *Ch. Friedel*: Deuxième supplément au dictionnaire de chimie pure et appliquée de Ad. Würtz, **17**, 384. — *G. Arth*: Recueil de procédés de dosage pour l'analyse des combustibles, des minerais et des fers, des aciers et des tins, **17**, 579. — *W.-D. Bancroft*: loi des phases, **17**, 576. — *Hébert*: La technique des rayons, **17**, 672. — *D. Mendéléeff*: Principes de chimie, **17**, 735. — *Seyewetz* et *P. Sisley*: La chimie des matières colorantes artificielles, **17**, 848, 1055. — *Dr A.-J.-J. V. de Veldt*: La germination des mycotrophes. Morphologie et physiologie, **17**, 896.
- BIBLIOTHÈQUE. Ouvrages offerts à la bibliothèque, **17**, 98, 99, 358, 386, 434, 437, 463, 546, 577, 579, 642, 740, 769, 1010, 1013.
- BICYCLOHEXÈNEHEXANONE. Prépar. Oxime, **18**, 897.
- BICYCLOMÉTHYLHEXÈNEMÉTHYLHEXANONE. Prépar. Prop. Oxime, **18**, 897.
- BICYCLOMÉTHYLPENTÈNEMÉTHYLHEXANONE. Prépar. Prop. Oxime, alcorrespondant, **18**, 897.
- BICYCLOPENTÈNEPENTANONE. Prépar. Prop. Oxime, **18**, 896.
- BIÈRE. Sur les hydrates de carbone restant dans la bière, **17**, 390, 4.
- BIGUANIDE (PENTAPHÉNYL-). Mode de préparation, **18**, 1228.
- (*o*-PHÉNYLÈNE-). Prépar., **18**, 1228. — Prop. Azotate, chlorhydrate, chloroplatinate, sulfates, combinaison cobaltique et nickelique, **18**, 1228.
- BILIRUBINE. Réaction avec l'iode et chloroforme, **18**, 511.
- BIS- (BUTANONE-2-OATE D'ÉTHYLE-NYLHYDRAZONE). Préparat. Prop. Action de la phénylhydrazine, **17**, 1011.
- BIS- (MÉTHYLPHÉNYLPYRAZOLONE-3-BENZÈNE). Format. Propr., **18**, 1137.
- BISMUTH. Séparation d'avec le plomb, **18**, 625. — Action de l'acide chlorhydrique sur les sels de Bi., **17**, 1137. — Application de H_2O_2 au dosage du bismuth, **18**, 1253.
- (IODURE DE). Emploi d'une solution d'iodure de bismuth dans IK pour isoler les bases organiques, **17**, 1111.
- (SULFO-IODURE DE). Format. doublement par la chaleur, **18**, 1137.
- (SULFURE DE). Désulfuration à la température, **17**, 587. — Solubilité de Bi^{S_2} dans les sulfures alcalins, **18**, 617.
- (THIOACÉTATE DE). Prépar. Décomposition par l'eau, par alcalis, etc., **18**, 1137. — Action de l'iode, **18**, 1138.
- BIXINE. Préparation et propriétés à l'état cristallisé (*Zwick*), **18**, 121.

BLEU DE GAÏAC. Préparation du bleu de gaïac pur, réactions, **18**, 506. — Constitution, **18**, 507.

— **LIGNON** [ou dianilidodiméthoxydiphénylquinone]. Format. Propr., **18**, 933. — Dérivés *p*-diméthylé et hexaméthylé, **18**, 934.

— **PATENTÉ.** Sur les colorants de la série du bleu patenté (*Fritsch*), **18**, 381. — Constitution du bleu patenté (*Ern* et *Hugo Erdmann*), **18**, 791 ; sa synthèse par la *p*-chlorobenzaldéhyde, **18**, 792.

BORE. Action du bore sur le fer, **18**, 1288.

BORIQUE (Acide). Dosage de l'acide borique dans les aliments, **18**, 674. — Mesures cryoscopiques et de conductibilités électriques des anhydres boriques, des borates et de leurs combinaisons avec les alcools polyvalents, **18**, 825. — Dosage de l'acide borique d'après la méthole de Gooch (*Kraut*), **18**, 951.

BORNÉOL. Préparation du bornéol synthétique droit, **17**, 3. — Etude cristallographique des phthalates acides de bornéols stéréo-isomères, **17**, 391. — Pouvoirs rotatoires des bornéols dextrogyre et lévogyre, **18**, 926.

BORURES. Préparation et propriétés des borures alcalino-terreux, **17**, 1015.

BOTRYTIS CINEREA. Il provoque la casse du vin (*Laborde*), **17**, 960. — Maladie de la vigne qu'il provoque (*Brizi*), **18**, 1354.

BROMAL. Etude cristallographique des bornylates de bromal, **17**, 210.

BROMAMIDES. Action de l'éthylate de sodium sur les bromamides (*Swartz*), **18**, 965. — Action de l'éthylate et du méthylate de sodium sur les bromamides substitués (*Folin*), **18**, 1076.

BROME. Séparation d'avec le chlore, **17**, 537. — Spectre du brome, **17**, 899. — Influence de la lumière sur la séparation du brome dans les bromures organiques, **18**, 677. — Recherche du brome organique dans l'urine, **18**, 1356.

BROMHYDRIQUE (Acide). Points de fusion et d'ébullition et température critique, **18**, 823.

BROMURATION. Bromuration de l'acéto- α -naphтол, **18**, 1090.

BROMURES. Combinaisons des bromures métalliques avec la phénylhydrazine, **17**, 725.

BRONZES. Analyse des bronzes par voie électrolytique, **17**, 886.

BRUCINE. Réactions colorées de la brucine; recherche de l'azote nitreux en présence des sulfites, **17**, 331.

BRUN BISMARCK. Composition (*Taeuber et Walder*), **18**, 1275; (*Moehlaue et L. Meyer*), **18**, 1332.

BUTANAL-4 (MÉTHYL-2-) [ou valéral, ou isovaléraldéhyde]. Action de l'acide azotique, **18**, 204. — Condensation en valéraldol sous l'influence de la potasse alcoolique, **18**, 1133.

BUTANAL-1-0IQUE-4 (Acide CHLORO-BROMO-). Ether méthylique de l'oxime, **18**, 1132.

— (Acide DIBROMO-). Ether méthylique de l'oxime, **18**, 1132.

— (Acide DICHLORO-). Ether méthylique de l'oxime, **18**, 1133.

— (Acide TRIBROMO-). Prép. Propr. de l'oxime et sa conversion en oxime de la dibromacroléine, **18**, 1132.

BUTANE. Butanes renformés dans le pétrole américain, **18**, 954.

— (MÉTHYL-2-DIAMINO-1.4) [ou méthyl-2-butylènediamine active]. Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, picrate, dérivé dibenzoylé, **17**, 807.

BUTANOIQUE-4 (Acide 2-BENZÉNAZO-2-MÉTHYL-). Prép. Propr. Sel de Ag, **18**, 477.

— (Acide 3-CHLORO-2-MÉTHYL-2-OXY-) [ou β -chloroxyisovalérique]. Prép. Propr. Sels, **18**, 476.

— (Acide 2.3-DIMÉTHYL-) [ou triméthylpropionique]. Prép. Propr., **18**, 101.

— (Acide 2.3-DIMÉTHYL-2-BROMO-) [ou 3-bromotriméthylpropionique]. Prép. Propr., **18**, 105.

— (Acide 2.3-DIMÉTHYL-3-BROMO-). Prép. Propr. de l'éther éthylique, **18**, 104.

— (Acide 2.3-DIMÉTHYL-2.3-DIBROMO-) [ou dibromotriméthylpropionique]. Prép. Propr., **18**, 105.

— (Acide 2.3-DIMÉTHYL-2-IODO-). Prép. Propr., **18**, 105, 106.

— (Acide 2-MÉTHYL-3-OXY-) [ou α -oxyisovalérique]. Prép. Propr., **18**, 833.

BUTANOL-3 (MÉTHYL-2-NITRO-4-). Prép. Propr., **17**, 1036.

BUTANOL-4 (MÉTHYL-2-NITRO-3-). Prép. Propr., **17**, 1036.

BUTANOL-2-0IQUE-4 (Acide 2.3-DIMÉTHYL-). Prép. Propr. Ether éthylique, **18**, 105.

BUTANOL-3-0IQUE-4 (Acide 2.3-DIMÉTHYL-). Prép. Propr. Sel d'argent, **18**, 106.

BUTANONE-3-AL-4 (MÉTHYL-2-) [ou aldéhyde isobutyrylformique]. Prép. Propr. Diphenylhydrazone, dioxime, **18**, 833.

BUTANONE-2-AL-1-0IQUE-4 (DIMÉTHYL-3.3-). Prép. Propr. Diphenylhydra-

- zone, conversion en acide β -diméthylmalique, **18**, 833.
- BUTÈNE-2-AL-1-OIQUE-4** (Acide Bromo-3-). Prépar. Propr. de l'oxime-acide, sels de Ba, Pb, Ag, éther méthylque, anhydride, **18**, 1132. — Action de l'eau, de HCl, de HBr concentré, de Br² sur l'oxime, fixation de HCl ou de HBr sur l'éther méthylque, **18**, 1132.
- (Acide Chloro-3-). Prépar. Propr. de l'oxime-acide, anhydride, éther méthylque, conversion de l'oxime en acide chloromaleïque, **18**, 1133.
- (Acide Dibromo-2.3-) [ou mucobromique]. Bromure de l'acide et son action sur le benzène en prés. de AlCl₃, **18**, 1158.
- (Acide Dichloro-2.3-) [ou mucochlorique]. Prépar. Propr. de l'anhydride de l'oxime et sa conversion en dichloromaleimide, **18**, 1132. — Préparation du chlorure de l'acide et son action sur le benzène en prés. de AlCl₃, **18**, 1158.
- (Acide Phénoxybromo-). Préparat. Propr. de l'oxime-acide et de ses éthers méthylque et éthylique, anhydride de l'oxime et sa transformation en phénoxybromomaleimide, **18**, 1157.
- (Acide Phénoxychloro-). Ether méthylque et son oxime, **18**, 1157. — Anhydride de l'oxime et sa conversion en phénoxychloromaleimide, **18**, 1158.
- BUTÈNE-2-OIQUE-4** (Acide Dibromodiphényl-). [ou dibromodiphénylrotone]. Prépar. Propr. Sels de Ba, Ca, Ag, éther méthylque, **18**, 1158. — Transform. en diphenylbromalylène, **18**, 1159.
- (Acide Dichlorodiphényl-). Prépar. Propr. Sels de Ba, Ca, réduction en acide γ -diphénylbutyrique, **18**, 1158.
- (Acide 2.3-Diméthyl-). [ou triméthylacrylique]. Prépar. Propr. Dérivé phénylamidé, **18**, 104, 106. — Coefficient d'affinité, **18**, 315.
- (Acide 2-Méthyl-). [ou diméthylacrylique]. Prépar. Propr. Ether éthylique, **18**, 102. — Fixation d'acide hypochloreux, **18**, 476. — Action de la phénylhydrazine, **18**, 477.
- (Acide α -Méthyl- γ -Anilido-). Prépar. Lactame, **18**, 752.
- (Acide Phényloxy-). Prépar. Transformations, **18**, 441.
- BUTYRIQUE** (Acide γ -Acétyl-). Format. Oxime, anhydride, amide, p-toluide, **18**, 739.
- (Acide γ -Anilido-). Format. Propr. Chlorhydrate, lactame, **18**, 749.
- (Acide β -Anisyl- γ -Acétyl-). Prépar. Propr. Oxime, **18**, 741.
- (Acide Anisylisobutyryl-). Prépar. Propr. Amide, **18**, 741.
- (Ac. BENZÉNYLAMIDOXIME-). Ether éthylique, **18**, 221. — Prépar. Propr. de l'acide, anhydride, **18**, 222.
- (Acide BENZÉNYLBROMOXIME-). Prépar. Propr. Action de l'éthylate de sodium, **18**, 223.
- (Acide BENZÉNYLCHLOROXIME-). Prépar. Propr., **18**, 222.
- (Acide ETHYLBNZHYDROXIME-). Prépar. Propr., **18**, 223.
- (Acide α -HYDROXYLAMINE-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, **18**, 224.
- (Acide MÉTHYLBENZHYDROXIME-). Prépar. Propr., **18**, 223.
- (Acide α -Méthyl- γ -Oxy-). Sels de Ba, Ca, **18**, 638.
- (Acide β -Phényl- γ -Acétyl-). Prépar. Propr. Sel de Ba, Ether éthylique, oxime, anhydride, amide, amidohydrate, méthylamide, anilide, conversion en β -phényl- δ -oxycaprolactone, **18**, 740.
- (Acide β -Phényl- γ -Benzoyl-). Prépar. Propr. Oxime, anhydride, **18**, 741.
- (Acide γ -p-Toluide). Sels de Ba, Ag, lactame, **18**, 750.
- BUTYROLACTONE** (α -Méthyl-). Prépar. Propr. Action de la baryte, **18**, 638.
- (γ -Méthyl-). [ou γ -valérolactone]. Voy. PENTANOLIDE-1.4.
- BUTYROLACTONECARBONIQUE** (Acide α -Méthyl-). Prépar. Propr. Sels, éther éthylique, distillation sèche, **18**, 638.
- BUTYRYLE** (Acétyl-). Format. Dihydrazone, **18**, 1136.
- (α -Bromo-). Action du chlorure d' α -bromobutyryle sur le benzène en prés. de AlCl₃, **17**, 76.
- (Propionyl-). Format. Propr. Dixime et dihydrazone, **18**, 1136.
- BUTYRYLTHIOCARBONIMIDE** (α -Bromo-). Prépar. Action sur l'aniline et l'otoluidine, **18**, 1034.

C

- CADMIUM**. Poids atomique déterminé par la méthode électrolytique, **18**, 180. — Variation avec la température de la vitesse de transport de cadmium en solution aqueuse, **18**, 1030. — Dosage électrolytique, **18**, 1197.
- (Oxybromure de). Prépar. Propr., **17**, 589, 724.
- (Oxyiodure de). Prépar. Propr., **17**, 588, 724.

- (SULFATE DE). Etude des hydrates de ce sel, **18**, 1027.
- Café. Sur la torréfaction du café mélangé de sucre, **18**, 1024.
- Caféinedicarbonique (Acide). Prépar. Propr. Combinais. molécul. avec l'acide acétique, **18**, 646.
- Caféine [ou 1.3.7-triméthyl-2.6-dioxypurine]. Quelques propriétés de la caféine (*Tassilly*), **17**, 596. — Diverses méthodes de dosage de la caféine dans le café, **17**, 761; critique de ces méthodes (*Tassilly*) **17**, 763. — Nouveau procédé de dosage de la caféine dans le café (*Tassilly*), **17**, 766. — Remarques sur le dosage de la caféine (*Puckner*), **18**, 512. — Dosage volumétrique de la caféine (*Knox et Prescott*), **18**, 681. — Constitution de la caféine (*E. Fischer*), **18**, 698. — Sur le dosage de la caféine (*Spencer*), **18**, 1078. — Electrolyse de la caféine, **18**, 1111.
- (HYDROXY-) [ou acide triméthylurique, ou 1.3.7-triméthyl-2.6.8-trioxypurine]. Constitution, conversion en acide tétraméthylurique, **18**, 699. — Nouvelle synthèse, **18**, 700.
- Caféique (Acide) [ou dioxycinnamique]. Transformation en vinylpyrocatechine, **18**, 1159.
- (Acide Méthylène-). Prépar. Propr., **17**, 617. — Ether éthylique et son dibromure, **17**, 616.
- Cafétannique (Acide) [ou glucosylcaféique]. Ses décompositions successives en acide caféique, vinylpyrocatechine, et pyrocatechine, **18**, 1159.
- CALCIUM. Méthode photométrique pour la détermination quantitative du calcium, **18**, 541. — Analogies des sels de Ca, Sr, Ba, **18**, 828.
- (AMALGAME DE). Préparat. Electrolytique d'un amalgame liquide, **17**, 583.
- (BORURE DE). Prépar. Propr. Analyse, **17**, 1016.
- (CARBURE DE). Ses produits de décomposition par l'eau (*Chuard*), **17**, 678. — Impuretés du carbure (*Le Chatelier*), **17**, 793. — Son emploi comme réducteur des oxydes métalliques, **18**, 1300.
- (O-ETHYLBENZOATE DE). Sa teneur en eau de cristallisation, **18**, 770.
- (OXYDE). Voy. CHAUX.
- (PHOSPHATE DE). Phosphate dicalcique hydraté (métabrushite) formé dans un cercueil de plomb aux dépens d'un cadavre, **17**, 639.
- (SILICATE DE). Préparation au four électrique du métasilicate et de l'orthosilicate de calcium, **18**, 75.

- CALORIMÉTRIE. Voy. THERMOCIMIE.
- CAMPHANONECAMPHORIQUE (Ac.). Format. Propr. Ethers méthylique et éthylique, **18**, 1019, 1020.
- CAMPHENE (CHLORO-). Chlorhydrates des modifications α et β , **18**, 929. — Propr. du chlorocamphe et sa conversion en camphénol, **18**, 930.
- (α -DICHLORO-). Prépar. Propr. **18**, 402.
- (TRIBROMO-). Prépar. Propr. Modificat. α et β du bromhydrate, **18**, 929.
- CAMPHÈNESULFONIQUE (Acide). Dérivés des acides camphènesulfoniques, **18**, 399.
- (Acide CHLORO-). Préparat. Propr. Sels, amide, anilide, chlorure de l'isomère α , **18**, 401, 402. — Prépar. Propr. Sels, chlorure, amide, anilide, lactone de l'isomère β , **18**, 402, 403.
- CAMPHÉNOL. Prépar. Propr., **18**, 930.
- CAMPHÈNONE. Constitution, **18**, 167.
- (BROMO-). Prépar. Propr., **18**, 166. — Constitution, **18**, 167.
- (PERNITROSO-). Format., **18**, 283.
- CAMPHÈNONOXIME. Action de l'acide azoteux, **18**, 283.
- CAMPHÉNYLIQUE (Acide). Déshydratation et dérivés divers, **18**, 722.
- (Acide DÉHYDRO-). Prépar. Prop., **18**, 722.
- CAMPHÉNYLNITRAMINE [ou pernitroscamphe d'Angeli et Rimini]. Modes de préparation, **18**, 155, 158. — Action de l'acide sulfurique concentré sur ce corps : formation d'isocamphe (*Angeli et Rimini*), **18**, 159. — Dérivés bromés, **18**, 164, 165. — Format. Propr. (*Forsster*), **18**, 920. — Prépar. Prop. Sel de K, transformation en camphorimine (*Mahla et Tiemann*), **18**, 922.
- α -CAMPHOLÉNAMIDE. Purificat. Propr., **18**, 907.
- β -CAMPHOLÉNAMIDE. Prépar. Prop., **18**, 911.
- α -CAMPHOLÉNAMIDOXIME. Prépar. Propr. Chlorhydrate, **18**, 907.
- CAMPHOLÉNIMIDE (DIHYDRO-). Form. Propr. Conversion en β -campholénamide, **18**, 916.
- α -CAMPHOLÉNIQUE (Acide). Préparation à l'état de pureté, propriétés, sels de Am, Ca, pouvoir rotatoire, éther éthylique, **18**, 908. — Oxydation méthodique de l'acide α -campholénique (*Tiemann*), **18**, 908. — Action du brome, **18**, 918.
- (Acide DIOXYDIHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 908.
- β -CAMPHOLÉNIQUE (Acide). Préparat. Propr. Sels de Am, Ca, éther éthylique, transformation par MnO^4K en acide β -dioxydihydrocampholénique et acide méthyl-3-diméthyl-4-

- hepténol-2-dioïque (Tiemann), **18**, 911. — Oxydation par l'acide azotique, **18**, 914. — Inactivité optique, **18**, 914. — Action du brome, **18**, 919.
- (Acide DIOXYDIHYDRO-). Prépar. Propr. Constitution (Tiemann), **18**, 914. — Oxydation par les acides chromique et sulfurique, **18**, 913.
- (Acide OXYDIHYDRO-). Format. Propr. des isomères *cis* et *cis-trans*, **18**, 917.
- CAMPHOLÉROLACTONE. Modes de format. Constitution (Tiemann), **18**, 919.
- (AMINODIHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 918.
- (γ -BROMODIHYDRO-). Format. Prop. Action de la potasse concentrée, **18**, 919.
- (DIHYDRO-). Mode de format. Prop., **18**, 917.
- (NITRODIHYDRO-). Format. Propr., **18**, 918.
- (β -OXYDIHYDRO-). Format. Propr. Oxydation, **18**, 918.
- α -CAMPHOLÉNONITRILE. Modes de préparat. Propr. (Tiemann), **18**, 907.
- β -CAMPHOLÉNONITRILE. Prépar. Prop. Conversion en β -camphylamine, **18**, 911.
- CAMPHOLÉNOXYDIQUE (Acide). Format. Propr. Sels de K, Am, distillation sèche, conversion en campholénolactone, **18**, 919. — Transform. par oxydation chromique en acide diméthyl-3-hexanone-2-oïque, **18**, 920.
- CAMPHOLIQUE (Acide β -AMINO-). Prépar. Prop. Chlorhydrate, chloroplatinate, anhydride, **18**, 292.
- CAMPHOLONIQUE (Acide). Format. Semicarbazone (Tiemann), **18**, 913.
- CAMPHOLS. Etude cristallographique des succinates de camphols, **17**, 3.
- CAMPHOPINACONANE. Prépar. Propr., **18**, 60.
- (BROMO-). Prépar. Propr., **18**, 58.
- (CHLORO-). Prépar. Propr., **18**, 58.
- (ETHANOXY-). Prépar. Propr. des isomères α et β , **18**, 59.
- (MÉTHANOXY-). Prépar. Propr. des isomères α et β , **18**, 59.
- (PROPANOXY-). Prépar. Propr., **18**, 59.
- CAMPHOPINACONANOL. Prépar. Propr. Phénylcarbamate, dérivés acétylés α et β , **18**, 59.
- CAMPHOPINACONE [ou α -dicamphanediol]. Prépar. Propr. Action des chlorures d'acides, constitution (Beckmann, Stock et Gallas), **18**, 58, 60. — Format. Propr. (Oddo), **18**, 1020.
- CAMPHOPINACONÈNE. Préparat. Propr. Dibromure, **18**, 59. — Transforma-
- tion en camphopinacone, oxydation par le mélange chromique, **18**, 60.
- CAMPHORIMINE. Prépar. Propr. (Oddo et Leonardi), **18**, 230, 233. — Transformation en camphre (Forster), **18**, 920. — Azotate, chlorhydrate, chloraurate, distillation dans le vide, dédoublement par H_2 (Makla et Tiemann), **18**, 921.
- (MÉTHYL-). Prépar. Propr. (Haller et Minguin), **17**, 582. — Prépar. Propr. Chlorhydrate, iodhydrate, chloroplatinate, etc. (Forster), **18**, 920.
- CAMPHORIQUE (Acide). Sa constitution (Haller), **17**, 1. — Constitution de l'acide camphorique (Bouveau), **17**, 990 : c'est un dérivé succinique à chaîne fermée, **17**, 992; chaînons contenus dans cet acide, **17**, 993; produits d'oxydation, **17**, 995. — L'acide camphorique constitue l'acide 1.1.2-triméthylcyclopentane-2.3-diméthylolique (Bouveau), **17**, 998. — Essai de synthèse d'un acide camphorique de la formule de M. Collie, **18**, 25. — Recherches sur l'acide camphorique (Noyes), **18**, 170. — Combinaison moléculaire avec l'acétone, **18**, 403. — L'acide $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ résultant de l'oxydation de l'acide camphorique par MnO_4K n'a pas la constitution d'un acide α -cétonique (Balbiano), **18**, 927; schéma de constitution de cet acide (Balbiano), **18**, 1231. — Produits d'oxydation de l'acide camphorique (Balbiano), **18**, 1341. — Dérivés de l'acide camphorique (Kipping et Pope), **18**, 1341. — (Acide π -CHLORO-). Prépar., **18**, 863. — Propr. Anhydride, **18**, 864. — (Acide SULFOXYL-) [ou sulfocamphorique]. Préparat., **18**, 862. — Propr. Anhydride, sels, **18**, 863.
- CAMPHORIQUE (Anhydride). Préparat. Propr. du sulfobromure de l'anhydride, **18**, 863; — du sulfochlorure, **18**, 864. — Formation par l'oxydation de la camphoroquinone, **18**, 977.
- CAMPHORIQUE (NITRILE-). Ether méthylique du mononitrile, **17**, 581. — Divers modes de préparation du mononitrile, **18**, 285. — Constitution, propriétés, sels de Ag, éthers méthylique et éthylique, **18**, 289. — Action de HCl fumant, de H_2O sec, de SO_3H^+ , **18**, 290. — Réduction par l'alcool et le sodium, **18**, 291. — Prépar. Propr. de l'anhydride du mononitrile, **18**, 282.
- CAMPHORISO-IMINE. Prépar. Propr. du chlorhydrate, chloroplatinate, chlo-

- aurate, constitution (*Oddo et Leonardi*), **18**, 230.
- CAMPHORONIQUE (Acide). Essais de synthèse (*Komppa*), **18**, 112.
- CAMPHOROXIME. Prépar. Propr., **18**, 158. — Action de l'acide azoteux sur la camphoroxime (*Angeli et Rimini*), **18**, 154, 158, 164, 282, 1018, 1232; (*Mahla et Tiemann*), **18**, 921. — Conversion de la camphoroxime en méthylcamphorimine et en camphénylnitramine (*Forster*), **18**, 920. — Action de l'acide azotique, de MnO_4K sur la camphoroxime (*Forster*), **18**, 921. — Oxydation de la camphoroxime en solution dans la soude par le ferricyanure de potassium (*Rimini*), **18**, 976.
- CAMPORSULFONIQUE (Acide α -Bromo-). Conversion par MnO_4K en acide sulphocamphorique, transformation de son sel d'ammonium en acide hydroxydibromocamporsulfonique, **18**, 863.
- (Acide HYDROXYDIBROMO-). Prépar. Constitution, **18**, 863. — Propr. Anhydride, bromure sulfonique, dibromocamporsulfolactone, **18**, 864.
- CAMPORYLE (PEROXYDE DE). Prépar., **18**, 335.
- CAMPRE. Transformation des phénols sulfonés dérivés du camphre en dinitro- α -crésol, **17**, 199. — Constitution du camphre et phénols nitrés qui en dérivent (*Cazeneuve*), **17**, 202. — Action des aldéhydes sur le camphre soûlé (*Haller*), **17**, 389. — Recherches sur la série du camphre (*Beckmann, Stock et Gallas*), **18**, 58. — Constitution du camphre et de ses dérivés (*Bredt*), **18**, 60. — Dérivés sulfoniques du camphre (*Lapworth et Kipping*), **18**, 339. — Etude des dérivés du camphre (*Tiemann*), **18**, 907, 910, 915, 916. — Sur les produits de réduction du camphre (*Beckmann*), **18**, 925. — Dérivés halogénés du camphre (*Marsh et Gardner*), **18**, 929. — Recherches sur le groupe du camphre (*Rimini*), **18**, 976. — Action du sodium sur le camphre (*Oddo*), **18**, 1020. — Action de l'oxalate d'éthyle (*Tingle*), **18**, 1108. — Inversion optique du camphre (*Kipping et Pope*), **18**, 1184.
- (Bromo-). Action de l'anhydride phosphorique, **17**, 552. — Préparat. Propr., **18**, 166. — Action du sodium sur le bromocamphre : combinaisons résultant de l'action de l'eau sur le produit de cette réaction (*Oddo*), **18**, 1018.
- (α -CHLORO-). Action oxydante de ce corps, **17**, 705.
- (DIBROMO-). Prépar. Propr. Action de la potasse alcoolique, **18**, 166.
- (ISONITROSO-). Migrations atomiques **18**, 234. — Action de l'acide sulfurique, **18**, 293.
- (*m*-MÉTHOXYBENZYL-). Prépar. Propr., **17**, 389.
- (*p*-MÉTHOXYBENZYL-). Prépar. Propr., **17**, 389.
- (Oxy-). Préparation par la réduction de l'o-quinone du camphre; propriétés, semicarbazone, phénylhydrazone, oxime, dérivé benzoylé, etc., **18**, 1340.
- (PERNITROSO-). Voy. CAMPHÉNYLNITRAMINE.
- α -CAMPHYLAMINE. Prépar. Propr., **18**, 907.
- β -CAMPHYLAMINE. Prépar. Propr., **18**, 911.
- CAPILLARITÉ. Constante capillaire du fluor liquide, **17**, 932.
- CAPROLACTONE (β -PHÉNYL- δ -OXY-). Prépar. Propr., **18**, 740.
- δ -CAPROLACTONE- γ -CARBONIQUE (Acide). Prépar. Propr. Conversion, par hydratation, en acide 5-hexanolïque-4-méthylotique, **18**, 219. — Distillation, **18**, 220.
- CARBAMINETHIOLIQUE (Acide). Ether *m*-nitrobenzylique et sa transformation en *m*-nitrobenzéneméthylthiol **18**, 968.
- CARBAZOL (BENZOYLNITRO-). Action du chlore, **18**, 259.
- (BENZOYLNITROCHLORO-). Préparat. Propr. Action de la potasse alcoolique, **18**, 259.
- (NITROCHLORO-). Action de l'anhydride acétique, **18**, 259.
- CARBINOL (ACÉTYL-). Préparat. Propr. de l'oxime, **18**, 1205.
- (*o*-AMINOPHÉNYL-*p*-TOLYL-). Prépar. Propr. Action de l'acide thiocyanique, de l'urée, **18**, 1040.
- (*p*-BENZOYLTRINITROTRIPHÉNYL-). Prépar. Propr., **17**, 82. — Transformation en éther acétique de la *p*-benzoylpararosaniline, **17**, 83; — en leucobase de cette matière colorante, **17**, 84.
- (BUTALLYLMÉTHYL-). Action de l'acide bromhydrique, **18**, 987.
- (DIMÉTHYLBENZOYL-). Prépar. Propr. de son éther acétique, **17**, 957.
- (DIPHÉNYL-). Voy. BENZYHDROL.
- (ETHYLBENZOYL-). Prépar. Propr. de son éther acétique, **17**, 957.
- (MÉTHYLBENZOYL-). Prépar. Propr. de son éther acétique, **17**, 957.
- (TRICHLOROMÉTHYLIISOPROPYL-). Synthèse, propriétés, **18**, 865. — Action de la potasse, **18**, 866.
- (TRIPHÉNYL-). Formation par l'action de l'acide azotique sur le triphénylméthane, **18**, 1142.

- CARBINOL-O-CARBONIQUE** (Acide DITOLYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **17**, 970. — Sa conversion en ditolylphthalide, **17**, 971.
- CARBODIPHÉNYLIMIDE**. Action du chlorure d'aluminium sur les chlorhydrates de carbodiphénylimide en prés. du benzène, **18**, 1038, 1105; action de HCl sur les deux composés isomériques formés, **18**, 1105.
- CARBONATES**. Recherches analytiques sur le carbonate de zinc obtenu par précipitation, **18**, 322.
- CARBONE**. Réfraction atomique du carbone, **18**, 521. — Dosage du carbone dans le fer doux (*Summers*), **18**, 623. — Action d'un mélange de chlore et de vapeur d'eau sur le carbone au rouge, **18**, 691. — Dosage par voie humide du carbone dans les matières organiques (*Fritsch*), **18**, 815. — Étude des conditions favorables à la cristallisation du carbone (*Borchers*), **18**, 830. — Poids atomique du carbone (*Scott*), **18**, 979. — Union directe du carbone et de l'hydrogène (*Bone et Jordan*), **18**, 986. — Contribution à l'étude du carbone (*Tolomei*), **18**, 1129. — Analyse élémentaire des charbons, **18**, 1359. — Voy. aussi DIAMANT.
- (OXYDE DE). Nouveau réactif de CO (*Mermet*), **17**, 467. — Oxydation lente de CO par MnO^4K , **18**, 316, 319. — Combustion des mélanges d'oxyde de carbone et de peroxyde de chlore, **18**, 979.
- (OXSULFURE DE). Sa vitesse de décomposition hydrolytique, **18**, 1064.
- CARBONIQUE** (Anhydride). Action de CO^2 des eaux sur le fer, **17**, 322. — Dosage volumétrique de CO^2 , **18**, 10. — Mode de formation de CO^2 dans la combustion des composés du carbone, **18**, 187. — Teneur en CO^2 de l'atmosphère, **18**, 1067.
- CARBOSTYRILE** [ou α -oxyquinoléine]. Action des iodures alcooliques sur les éthers oxygénés du carbostyrile (*Knorr*), **18**, 973.
- CARBURES MÉTALLIQUES**. Étude du carbure d'uranium, **17**, 12; — du carbure de lithium, **17**, 260; — du carbure de cérium, **17**, 261. — Préparation du carbure de sodium, **17**, 540; — du carbure de fer (*Moissan*), **17**, 540. — Produits de décomposition du carbure de calcium par l'eau (*Chuard*), **17**, 678. — Impuretés du carbure de calcium commercial (*Le Chatelier*), **17**, 793. — Préparation du carbure de fer pur (*Campbell*), **18**, 430. — Carbure de fer de l'acier roué (*Mylius, Förster et Schaepe*), **18**, 531.
- CARMINIQUE** (Acide). Recherches sur sa composition (*de Miller et Robde*), **18**, 1353.
- CARNALLITE**. Production de carnallites bromées de potassium et d'ammonium, **17**, 167.
- CARONE**. Schéma de structure, **18**, 587. — Conversion en acides caroniques isomériques, **18**, 588.
- CARONIQUE** (Acide) [ou diméthyltriméthylènedicarbonique]. Préparat. Propr. Sels des isomères *cis* et *trans*, **18**, 588; leur transform. en acide térébique, **18**, 589.
- CAROTINE**. Sa présence dans la sulfure rouge appelée monas okéni, **17**, 1011.
- CAROUINASE**. Nouvelle diastase au enzyme hydrolytique produisant l'hydratation de l'hydrate de carbone appelé caroubine, **17**, 846.
- CARUBINE**. Extraction et propriétés de cet hydrate de carbone, **17**, 1047.
- CARUBINOSE**. Prépar. Propr. Combinais. avec la phénylhydrazine, **17**, 958.
- CARPÉINE**. Extract. Composition, action de l'iode de méthyle, oxydation par MnO^4K , **18**, 1119.
- CARVACHOL** (ACÉTILAMINO-). Prépar. Propr., **18**, 239.
- (NITROSO-). Réduction par la phénylhydrazine, **18**, 239.
- CARVONE**. Condensation avec la semioxamazide: carvonesemioxamazone, **18**, 836.
- d*-CARVYLAMINE (BENZOYL- α -). Prépar. Propr., **18**, 1339.
- (BENZOYL- β -). Prépar. Propr., **18**, 1340.
- l*-CARVYLAMINE (BENZOYL- α -). Prépar. Propr., **18**, 1340.
- (BENZOYL- β -). Prépar. Propr., **18**, 1340.
- r*-CARVYLAMINE. Propr. des racémiques α et β , **18**, 1340.
- CÉDRÈNE**. Extract. Propr. Oxydation, **17**, 486, 487.
- CÉDROL**. Extract. Propr. Ether acétique, déshydratation, **17**, 488.
- CÉDRONE**. Prépar. Propr. Conversion en isocédrol, **17**, 487.
- CELLULOSE** (β -OXY). Prépar. Propr. Benzoate, azotates, **18**, 1278.
- CENDRES**. Dosage du phosphore dans les cendres de houille, **17**, 325.
- CÉRIUM**. Purification et poids atomique du cérium, **17**, 679. — Observations sur les résultats publiés par M. Boudouard (*Wyroussel et*

- Verneuil*), **17**, 1014. — Séparation du cérium, du lanthane et du didyme, **18**, 327.
- (CARBURE DE). Préparat. Propr. (*Moissan*), **17**, 262. — Analyse, **17**, 265.
- CÉRULIGNONE**. Purification, condensation avec les amines aromatiques : formation de colorants bleus, **18**, 933.
- CERVEAU**. Leucomaines de la matière cérébrale, **18**, 124. — Protagon de la matière cérébrale, **18**, 125.
- CÉSIUM** (SÉLÉNIATE DE). Etude comparative de ce sel avec les séléniaux de potassium et de rubidium, **18**, 1128.
- CÉTONES**. Cétones dérivées du naphthalène, **17**, 313. — Cédronne, **17**, 487. — Quelques cétones bromées (*Collet*), **17**, 956. — Application de la méthode de MM. Friedel et Crafts à la préparation des cétones aromatiques (*Bouveault*), **17**, 1020. — Cétoxe dérivée du nitrosomenthène, **18**, 281. — Nouvelles recherches sur les corps cétoniques diorthosubstitués, **18**, 422. — Constitution de la méthylcétone de l'acide homoterpénylique, **18**, 482. — Action des éthers orthoformiques sur les cétones, **18**, 522. — Cétoxe $C^2H^{14}O$ dérivée de l'acide santonique, **18**, 590, 592. — Quelques cétones halogénées, **18**, 709, 711, 1081. — Combinaisons des cétones avec la semioxamazine, **18**, 836. — Produits de condensation interne des cétones cycliques, **18**, 894, 1154. — Quelques cétones polycycliques, **18**, 896. — Cétoxe semblable à la menthone gauche, retirée de l'essence de bucco, **18**, 930, 935. — Action de l'éther cyanacétique sur les cétones grasses en prés. d'ammoniaque, **18**, 955. — Transformation des cétones en α -dicétones par l'action de AzO^2H (*Fileti et Ponzio*), **18**, 1134, 1136. — Formation d'une cétoxe isomère du camphre, **18**, 1216. — Réactions colorées des cétones, **18**, 1256. — Cétones tétraméthyléniques, **18**, 1265. — Cétones de la série de la phloroglucine, **18**, 1266. — Action de la benzaldéhyde sur les cétones, **18**, 1322.
- (AMINO-) Préparation de quelques aminocétones et leurs réactions avec le cyanate et le thiocyanate de potassium, **18**, 1324.
- (ISONITROSO-) Action du peroxyde d'azote sur les isonitrosocétones aliphatiques, **18**, 951.
- (SULFONE-) Sulfone-cétones de la série du naphthalène, **18**, 1211.
- CÉTONIQUES** (Acides). Quelques nouveaux acides γ -cétoniques (*Klobb*), **17**, 408. — Acide cétonique bibasique $C^{12}H^{14}O^2$ dérivé de l'acide santonique (*Francesconi*), **18**, 590, 592. — Sur les acides δ -cétoniques (*Vorländer et Knatzsch*), **18**, 739. — Recherches sur les acides céto-carboniques (*Emery*), **18**, 742. — Acides thuyacétoniques isomériques, **18**, 899. — Acide isothuyacétonique, **18**, 900. — Acide cétonique dérivé de la thuyomenthone, **18**, 901. — Acide cétonique dérivé du 1-phényl-5-méthyl-4-acétylpyrazol, **18**, 1014. — Etude des acides β -cétoniques, **18**, 1304, 1305.
- CÉTONIQUES** (Ethers). Préparation de quelques éthers cétoniques (*Collet*), **17**, 957.
- CÉTOPINIQUE** (Acide). Prépar. Propr. Ether méthylique, sels, hydrazone, oxime, **18**, 154.
- CHALEUR**. Choix de l'unité de chaleur, **18**, 184. — Chaleur produite par l'humectation des poudres solides, **18**, 1125. — Phénomènes thermiques accompagnant les variations du pouvoir rotatoire des solutions fraîchement préparées de certains hydrates de carbone, **18**, 1190. — Chaleur d'occlusion de l'hydrogène par le noir de platine, **18**, 1192.
- CHALEURS DE COMBUSTION**. Pouvoir calorifique des combustibles solides, liquides et gazeux, **17**, 335. — Chaleur de combustion du trioxyméthylène, **17**, 854; — de la paraformaldéhyde, **17**, 856; — de l'hydrobenzamide, **17**, 860; — de l'amarine, **17**, 861; — de la lophine, **17**, 862. — Chal. de combustion de quelques composés organiques, **18**, 71.
- CHALEURS DE DISSOCIATION**. Détermination des chal. de dissociat. de quelques acides (*Baur*), **18**, 1059.
- CHALEURS DE DISSOLUTION**. Chal. de dissolut. du borate de lithium, **17**, 587; — du chlorure de lithium, **17**, 1004; — du chlorure de sodium, **18**, 614.
- CHALEURS DE FORMATION**. Chal. de format. du méthanal dissous et gazeux (*Delépine*), **17**, 541, 849; — de l'acide lévulique liquide et de son anhydride, **17**, 542; — du borate de lithium, **17**, 587; — des acétylènes sodés, **17**, 723; — de l'hydrobenzamide, **17**, 860; — de l'amarine, **17**, 861; — de la lophine, **17**, 863.
- CHALEURS D'HYDRATATION**. Chal. d'hydratation du borate de lithium, **17**, 587; — des solutions concentrées de méthanal, **17**, 852.

CHALEURS DE NEUTRALISATION. Chal. de neutralisat. des trois acides chromosulfochromiques, **17**, 937. — Chal. de neutralisat. des acides et des bases en solutions diluées (*Crompton*), **18**, 1127.

CHALEURS SPÉCIFIQUES. Chal. spécif. du soufre à l'état de viscosité, **17**, 92. — Chal. spécif. à volume constant des hydrocarbures C_nH_{2n+2} des pétroles de Pensylvanie, **18**, 184.

CHAMPIGNONS. Produits élaborés par l'*Aspergillus niger* (*Tanret*), **17**, 340, 914. — Sur la membrane cellulaire des champignons (*Tanret*), **17**, 774, 921. — Action de quelques sels ammoniacaux sur l'*Aspergillus niger*, **17**, 914. — Durée de l'activité des ferments oxydants des champignons en solution dans la glycérine, **17**, 1051. — Contribution à la chimie des champignons (*Escombe*), **18**, 731. — Champignons produisant la phosphorescence du bois pourri (*Kutscher*), **18**, 1241.

CHAUX. Dosage photométrique de la chaux, **18**, 511. — Solubilité de la chaux en prés. de KCl, de NaCl, **18**, 1065.

CHITINE. Sa présence dans certains lichens, **17**, 1012.

CHLORAL [ou trichloréthanal]. Mode de formation, **17**, 230. — Préparation industrielle, **17**, 231. — Action du chlore en présence de $AlCl_3$, **17**, 794. — Action du brome en prés. de $AlCl_3$, **17**, 796. — Combinaison de chloral et d'antimoine, **17**, 1025. — Condensat. avec la résorcine, **18**, 1212.

— (ALCOOLATE DE). Sa transformat. en chloral, **17**, 232. — Ses propriétés, **17**, 233.

— (HYDRATE DE). Transformat. du chloral en hydrate de chloral, **17**, 233. — Propriétés et caractères analytiques de l'hydrate de chloral, **17**, 234. — Action sur la phénylhydrazine, **17**, 547. — Décomposition de l'hydrate de chloral en solution alcaline par MnO_4K , **17**, 1011.

CHLORATES. Transformation des hypochlorites en chlorates, **18**, 1288.

CHLORE. Séparation d'avec le brome, **17**, 537. — Dosage volumétrique du chlore des chlorures, **17**, 711. — Spectre du chlore, **17**, 897. — Poids atomique du chlore, (*Leduc*), **17**, 928. — Dégagement de chlore dans la calcination d'un mélange de ClO_4K et de MnO_2 , **18**, 189. — Action d'un mélange de Cl et de vapeur d'eau sur le carbone au rouge, **18**, 691. — Préparation instantanée d'eau chlorée (*Grigg*), **18**, 947. —

Présence du chlore à l'état de combinaison organique dans l'urine, **18**, 1356.

— (HYDRATE DE). Sa dissociation en solution aqueuse à zéro, **18**, 1361.

— (PEROXYDE DE). Vitesse de propagation de l'onde explosive dans la détonation de ce gaz, **18**, 188. — Combustion des mélanges de peroxyde de chlore et d'oxyde de carbone, **18**, 979.

CHLORHYDRIQUE (Acide). Action de l'acide chlorhydrique étendu sur les azotates en prés. d'éther, **17**, 502. — Séparation de certains métaux au moyen du gaz chlorhydrique, **18**, 624. — Points de fusion et d'ébullition et température critique, **18**, 323. — Action de HCl dissous dans un solvant organique sur le nac, **18**, 947.

CHLORIQUE (Acide). Réactions colorées que donne cet acide avec certains composés aromatiques, **18**, 737.

CHLOROFORME. Sa décomposition en liqueur alcaline aqueuse, **17**, 699.

CHLOROPHOSPHINE (*p*-ANISYL). Prépar. Tétrachlorure, oxychlorure, **18**, 453.

— (*p*-BROMOPHÉNYL-). Prépar. Propr. Tétrabromure, oxychlorure, **18**, 452.

— (*p*-CHLOROPHÉNYL-). Prépar. Propr. Tétrachlorure, chlorobromure, oxychlorure, **18**, 451.

— (CUMYL-). Prépar. Propr. Tétrachlorure, oxychlorure, **18**, 768.

— (CYMYL-). Prépar. Tétrachlorure, **18**, 769.

— (*p*-ÉTHYLPHÉNYL-). Prépar. Propr. Tétrachlorure, oxychlorure, **18**, 762.

— (MÉSITYL-). Prépar. Propr. Tétrachlorure, oxychlorure, **18**, 761.

— (*o*-MÉTHYLSALICYL-). Prépar. Propr. **18**, 647.

— (*p*-PHÉNÉTHYL-). Prépar. Propr. **18**, 454.

— (PSEUDOCUMYL-). Prépar. Propr. Tétrachlorure, oxychlorure, **18**, 761.

— (*o*-TOLYL-). Prépar. Propr. Tétrachlorure, oxychlorure, **18**, 760.

— (*m*-TOLYL-). Prépar. Propr. Tétrachlorure, oxychlorure, **18**, 761.

CHLOROPHOSPHINES. Définition, mode de préparation, propriétés, réactions, **18**, 448.

CHLOROPHOSPHOTÉTRANILIDE. Prépar. Propr. Action de l'eau à 180°, de SO_2H^+ , **18**, 1092.

CHLOROPHYLLE. Recherches sur la chlorophylle (*Stokloss*), **17**, 521. — Chimie de chlorophylle (*Tschirek*), **18**, 302. — Réponse à une récla-

- mation de priorité (*Marchlewski*), **18**, 509.
- CHLORURATION.** Nouveau procédé de chloruration, **17**, 675. — Chloruration de l'*o*-toluylènediamine, **18**, 1006, 1041; — du *m. o*-aminoxym-xylène et de l'*o*-diamino-*m*-xylène, **18**, 1008; — de l'*o*-diaminopseudocumène, **18**, 1009.
- CHLORURES D'ACIDES.** Nouveau mode de préparation, **17**, 58. — Action des chlorures d'acides halogénés sur le benzène en présence de AlCl_3 , **17**, 66. — Loi de formation des chlorures d'acides phénolcarboniques, **18**, 647. — Action des chlorures d'acides sur le benzène et les phénols monoatomiques en prés. de FeCl_3 , **18**, 1149.
- CHLORURES INORGANIQUE.** Non-existence d'un chlorure double hydraté de sodium et de magnésium, **17**, 109. — Dosage volumétrique des chlorures contenus dans l'eau, dans l'urine, **17**, 711, 712.
- CHOLESTÉRINE.** Action du brome, **17**, 543. — Sort de la cholestérine dans l'organisme animal, **18**, 729.
- (**CINNAMYL**). Prép. Propr. Tétrabromure, **18**, 731.
- CHOLINE.** Etude de quelques combinaisons de la choline, **18**, 123.
- CHROMATES.** Etude des chromates doubles, **18**, 821.
- CHROME.** Détermination du chrome dans les produits sidérurgiques, **18**, 952.
- (**ARSÉNIATE DE**). Mode de préparation, constitution, **18**, 1251.
- (**SILICIURE DE**). Prépar. Propr. de Si^{Cr} , **18**, 533.
- (**SULFATE DE**). Recherches sur les composés du sulfate de chrome, **18**, 87.
- CHROMIQUE (Acide).** Vitesse de réduction par l'acide phosphoreux, **17**, 213. — Action de l'acide chromique sur l'acide hyposulfureux, **18**, 826.
- CHROMOSULFOCHROMIQUES (Acides).** Mode de formation, **17**, 935. — Préparation des chromosulfochromates alcalins, **17**, 935. — Chaleurs de neutralisation et constitution, **17**, 937.
- CIDRE.** Fermentation du cidre; sa stérilisation au moyen de la formoline, **18**, 1248.
- CINCHOLÉPONIQUE (Acide).** Transformation de l'acide dextrogyre en un isomère lévogyre, **18**, 1183.
- (**Acide Az-ÉTHYL**). Prépar. Formation de deux anhydrides lévogyres α et β , **18**, 1183.
- CINCHOMÉRONIQUE (Acide)** [ou pyridinepydicarbonique]. Produits de réduction, **18**, 495.
- (**Acide HEXAHYDRO**). Prépar. Propr. du chlorhydrate, sel de Ca, éthers, **18**, 496. — Ses relations avec l'acide léponique, **18**, 1183.
- (**Acide MÉTHYLHEXAHYDRO**). Formation et propriétés du chlorhydrate, **18**, 496, 497.
- CINCHONINE.** Sa transformation en cinchonidine, **18**, 495.
- CINNAMIDE.** Action successive du brome et des alcalis, **17**, 421.
- CINNAMIQUE (Acide).** Décomposition par la chaleur en vase clos, **17**, 614.
- (**Acide m-DIODO-p-OXY**). Prépar. Propr. Sel de Ag, éther méthyllique, **18**, 33.
- (**Acide p-MÉTHOXY**). Prépar. Propr. **17**, 511.
- (**Acide α -MÉTHYL**). Nouveau procédé de préparation, action de SO^{H} , **18**, 1037.
- (**Acide o-NITRO- α -CYANO**). Prépar. Propr. Ether éthylique, **18**, 876.
- (**Acide PHÉNYL**). Isomères stéréochimiques, **18**, 1264.
- (**Acide PHÉNYLNITRO**). Stéréoisomérisation des acides phénylnitrocinnamiques, **18**, 1263. — Dérivés divers, **18**, 1264.
- CINNAMIQUE (Aldéhyde).** Combinaison avec la semioxamazide, **18**, 836.
- CINNOLINE.** Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, chloraurate, iodométhylate, **18**, 721.
- (**DIHYDRO**). Prépar. Propr. Constitution, chlorhydrate, sulfate, conversion en cinnoline, **18**, 721.
- CITRACONANILE.** Action de PCl_5 , **18**, 751.
- (**ANILIDO**). Prépar. Propr. **18**, 751.
- (**CHLORO**). Préparat. Propr. Ether diphenylique, dichlorure; action des bases, des alcools, des phénols sur ce dichlorure, **18**, 751; sa réduction **18**, 752.
- CITRACONANILIQUE (Acide CHLORO)**. Prépar. Propr. **18**, 751.
- CITRACONEDIANILE (CHLORO)** Préparat. Propr. **18**, 751.
- CITRAL.** Action des alcalis, **17**, 175. — Combinaison avec la semioxamazide, **18**, 836.
- CITRAZINIQUE (Acide).** Acide-aldéhyde qui en dérive, **18**, 151.
- CITRONELLAL.** Nouvelle formule de structure (*Barbier et Lescr*), **17**, 733. — Action de l'acide sulfurique dilué sur ce corps, **17**, 731. — Synthèse de la pulégone en partant du citronellal, **18**, 897.
- COAGULATION.** Action du sérum d'anguille sur la coagulation du sang (*Delezenne*), **17**, 69; **18**, 1354.
- COBALT.** Séparation d'avec l'aluminium, **17**, 539; — d'avec le nickel,

- 17**, 539. — Séparation électrolytique du Co d'avec le fer (*Ducro*), **17**, 881. — Recherches sur les composés ammoniacaux du cobalt (*Miolati* et *Rossi*), **18**, 535, 537; (*Werner* et *Klein*), **18**, 195; (*Hofmann*), **18**, 828. — Détermination du nickel en prés. du cobalt, **18**, 1253. — Séparation d'avec le nickel, le fer, l'aluminium, **18**, 1254. — Nomenclature des combinaisons ammoniacales du cobalt (*Werner*), **18**, 1298.
- (BIOXYDE DE). Ses propriétés acides, **18**, 983.
- (SULFURES DE). Solubilité dans les sulfures alcalines, **17**, 324. — Action d'une haute température, **17**, 537.
- α-COCAÏNE**. Préparation de cet isomère de la cocaïne, **18**, 413. — Propr. Chlorhydrate, picrate, iodométhylate, etc., **18**, 414. — Schéma de constitution, **18**, 412.
- COCCINIQUE** (Acide). Propr. Composition probable, **18**, 935. — Constitution des isomères α et β , **18**, 1352.
- COCHENILLE**. Recherches sur la matière colorante de la cochenille (*Liebermann* et *Voswinkel*), **18**, 934, 1352; (*de Miller* et *Rohde*), **18**, 1353.
- COCHENILLIQUE** (Acide). Composition, réactions, **18**, 934. — Constitution, **18**, 1352.
- CODÉINE**. Sa séparation de la morphine, **17**, 464.
- COLLIDINE**. Nouvelle collidine retirée du goudron de houille, chloroplatinate, chloraurate, picrate, oxydation par MnO^4K , constitution, **18**, 595.
- (HEXAHYDRO-). Voy. **COPELLIDINE**.
- COLORANTES** (Matières). Expériences ébullioscopiques relatives aux couleurs du triphénylméthane, **17**, 342. — Réduction des matières colorantes du type de la fuchsine et du vert malachite, **17**, 376. — Mat. color. jaune dérivée de la dinitrofluorescéine, **17**, 416. — Recherche des colorants jaunes de la houille dans les vins blancs contenant du caramel, **17**, 443, 629. — Mat. color. dérivées de l'acide *m*-sulfanilique, **17**, 518. — Sur la mat. color. rouge des vins, **17**, 523. — Propr. colorantes de l'isodisulfure de trioxyphténylène, **17**, 603. — Saccharéines, **17**, 691, 1030. — Sulfurcèines, **17**, 822. — Mat. colorantes du groupe de la pyronine, **18**, 50. — Lomatiol, **18**, 175. — Composés acides des mat. color. jaunes natu-

- acides carboniques non saturés, **18**, 781.
- COMBUSTION.** Mode de formation de CO^2 dans la combustion des composés du carbone, **18**, 187. — Combustion du gaz d'éclairage au contact de surfaces refroidies, **18**, 606. — Combustion du gaz d'éclairage dans les moteurs à gaz, **18**, 938. — Combustion des mélanges de peroxyde de chloro et d'oxyde de carbone, **18**, 979. — Combustion incomplète de l'acétylène, **18**, 986. — Combustion de l'azote, **18**, 1191.
- COMPRESSIBILITÉ.** Coefficient de compressibilité des hydrocarbures $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, **18**, 184.
- CONDENSATIONS.** Condensat. du benzile avec l'acétone sous l'influence de la potasse, **18**, 700; — du benzile avec l'acide acétonedicarbonique, **18**, 701; — du benzile avec l'acide lévulique, **18**, 702; — du tétramino benzène avec le benzile et avec le diacétyle, **18**, 714. — Condensation de l'acétone par ébullition avec ZnCl^2 en excès, **18**, 870. — Condensation interne des cétones cycliques, **18**, 894, 1154. — Condensation des éthers d'acides avec les nitriles au moyen de l'éthylate de sodium, **18**, 1146. — Base pyridique résultant de la condensation de l' α -diméthylloxazol avec l'éthanal, **18**, 1334.
- CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE.** Conductib. électr. des acides succiniques et glutariques substitués, **18**, 14; — de quelques acides sulfonés, **18**, 100; — de la nitramide, **18**, 429; — de l'acide aminosulfonique, **18**, 647, 690. — Etat électrique de solutions méthylalcooliques de quelques sels et acides, **18**, 946. — Conductib. électr. du chlorure de diéthylammonium en solution alcoolique étendue, **18**, 991. — Conductib. électr. de mélanges d'eau et d'acides organiques, **18**, 1059; — des solutions d'acide formique et d'eau, **18**, 1059. — Méthode simple d'analyse quantitative au moyen du téléphone (*Erdmann*), **18**, 1068. — Conductib. électr. des solutions de quelques sels et acides dans le méthanol, **18**, 1284; — des sels ammoniac-métalliques, **18**, 1299.
- CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE.** Conductib. calorif. des solutions salines équivalentes (*Bredig*), **18**, 1060; — des vapeurs d'acide hypoazotique, **18**, 1190.
- CONFIGURATIONS.** Influence de la constitution sur la configuration des diaz-sulfonates, **18**, 716.
- CONGÉLATION.** Voy. POINTS DE CONGÉLATION.
- CONICINE.** Présence de conicine ou d'une base homologue de celle-ci dans quelques aroïdées, **17**, 666. — Conicines stéréo-isomériques (*Wolfenstein*), **18**, 494.
- CONSTITUTION.** Constitution des dérivés aminofumariques et aminomalléiques, **17**, 60. — Constitution des naphthazines, **18**, 43; — de la safranine (*O. Fischer*), **18**, 275; — du nitroprussiate de sodium et de quelques sels qui en dérivent, **18**, 323. — Constitut. des corps oxy-azoïques (*Auwers*), **18**, 389; — de l'acide isocamphoronique, **18**, 410; — de l'hydrazine (*Brühl*), **18**, 642; — des amides (*Eschweiler*), **18**, 946; — de l'acide phosphoreux, **18**, 948; — de l'acide tannique, **18**, 965. — Influence de la constitution chimique de composés organiques sur leur faculté de former des solutions solides, **18**, 1285. — Constitution des combinaisons ammonio-métalliques (*Werner*), **18**, 1292. — Voy. aussi STRUCTURE.
- CONVOLVULINE** [ou jalapine]. Action de l'eau de baryte sur ce glucoside, **18**, 725.
- CONVOLVULIQUE (Acide).** Format. Prop. Sels de Ba, Ca, K, Pb, dérivés tétrabenzoylé et octacétylé, dédoublement par les acides minéraux, **18**, 726.
- COPELLIDINE** [ou hexahydrocollidine]. Copellidines stéréo-isomériques, **18**, 55.
- COPROSTÉRINE.** Extraction, propriétés, **18**, 729. — Ce corps constitue une dihydrocholestérine, **18**, 730. — (ACÉTYL-). Prép. Propr., **18**, 730. — (BENZOYL-). Prép. Propr., **18**, 730. — (BROMACÉTYL-). Prépar. Propr., **18**, 730. — (CINNAMYL-). Prép. Propr. **18**, 730.
- CORINDON.** Synthèse du corindon (*Loyer*). **17**, 339, 345, 387.
- CORPS SOLIDES.** Etude sur la formation et la transformation des corps solides. Sursaturation et sursolution (*Ostwald*), **18**, 818. — Solubilité des solides dans les vapeurs, **18**, 1189.
- CORYDALINE.** Action de l'acide azotique : azotate et divers produits d'oxydation, **18**, 1114. — (DÉHYDRO-). Format. Propr. Azotate, chloroplatinate, **18**, 1114.
- CORYDIQUE (Acide).** Format. Prop. Oxydation par MnO^2K , **18**, 1114.
- COTARNINE** [ou stypticine]. Action physiologique, **18**, 1232.

- COTOÏNE (PHÉNYLCOUMALINE). Ce produit d'addition constitue la dicotoïne, **18**, 301.
- COUمالINE (PHÉNYL-). Produits d'addition avec les diphenols (*Clamician et Silber*), **18**, 301. — Action de la potasse fondante, **18**, 302. — Prépar. Action de HCl fumant, réduction par l'amalgame de sodium, par *1H*, produits d'addition (*Leben*), **18**, 501. — Combinaisons picrique et salicylique, **18**, 502. — Transformat. en combinaisons de la série pyridique, action de l'acétate d'ammonium, **18**, 502. — Point de fusion (*Hesse*), **18**, 503.
- COUMARONE [ou cétocoumarane]. Prépar. Propr. Réactions, condensation avec les aldéhydes et transformation en dérivés de la flavone, **18**, 1003.
- (DIMÉTHOXY-). Prépar. Propr. Condensation avec les aldéhydes, **18**, 1267.
- (*m*-OXY-). Préparat. Propr. Dérivé acétylé, condensation avec les aldéhydes protocatéchnique et *m*-oxybenzylque, **18**, 724.
- COUMARINE [ou lactone oxyphénylacrylique]. Synthèse par l'acétysalicylaldéhyde, **17**, 515. — Action de KCAZ, **18**, 784.
- (DIMÉTHYLAMINO- β -MÉTHYL-). Synthèse, propriétés, **18**, 785.
- (MÉTHYL-*m*-DIOXY- β -PHÉNYL-). Prépar. Purification, **18**, 1216.
- p*-COUMARIQUE (Acide MÉTHYLBUTYNO-). Prépar. Propr., **17**, 414.
- COUMARONE. Nitration, **18**, 1276.
- (*a*-BENZOYL-). Prépar. Propr. Hydrazone, oxime, constitution, **18**, 254.
- (NITRO-). Prépar. Propr. Constitution de deux isomères, **18**, 1277.
- (NITROBROMO-). Prépar. Propr., **18**, 1277.
- (NITROCHLORO-). Prépar. Propr., **18**, 1277.
- COUPLES VOLTAÏQUES. Théorie thermochimique de la pile à électrodes de charbon (*Tommasi*), **17**, 963. — Sur les piles irréversibles (*Taylor*), **18**, 662. — Sur les coefficients de température des forces électromotrices de quelques piles (*Lovén*), **18**, 821. — Sur la théorie des piles à liquides (*Lovén*), **18**, 1285.
- o*-CRÉSOL (AMINONITRO-). Préparat. Propr., **17**, 206.
- (DIAMINO-). Préparat. Propr. du chlorhydrate, **17**, 206.
- (3,5-DINITRO-). Sa formation en partant des camphosulphénols de Cazeneuve, **17**, 199. — Sels, éther acétique, **17**, 204.
- m*-CRÉSOL (BENZYLKÉAHYDRO-). Voy. CYCLOHEXANOL (BENZYMÉTHYL-).
- p*-CRÉSOL. Action du chlorure de sulfure, **18**, 845.
- (*o*-CHLORO-). Prépar. Propr., **18**, 845.
- (*o*-DICHLORO-). Prépar., **18**, 845.
- o*-CRÉSOTIQUE (Acide) [ou *o*-oxy-toluique]. Action du brome, **18**, 785.
- (Acide DIBROMO-). Prépar. Propr. Transformation en acide α -méthylpimélique, **18**, 786.
- m*-CRÉSOTIQUE (Acide). Conversion en acide β -méthylpimélique, **18**, 786.
- (Acide DIBROMO-). Propr. Conversion en acide β -méthylpimélique, **18**, 786.
- p*-CRÉSOTIQUE (Acide DIBROMO-). Propr. Conversion en acide γ -méthylpimélique, **18**, 786.
- CRISTALLISATION. Constantes cristallographiques des bornylates de laural, **17**, 210. — Etude cristallographique des phthalates acides de bornéols stéréo-isomères, **17**, 201. — Remarques sur un mémoire de Walden relatif à la forme cristalline des solides qui sont doués du pouvoir rotatoire en solution (*Traube*), **18**, 177. — Substances douées du pouvoir rotatoire à l'état cristallisé et en solution (*Pope*), **18**, 178. — Corps cristallins doués du pouvoir rotatoire et conservant cette propriété à l'état pulvéulent (*Landolt*), **18**, 178. — Pouvoir réfringent des sels cristallisés, **18**, 517. — Sur la forme cristalline des corps qui sont doués de pouvoir rotatoire (*Walden*), **18**, 519. — Forme cristalline des corps actifs (*Traube*), **18**, 641. — Forme cristalline du chlorhydrate d'histidine, **18**, 729. — Variation de la forme cristalline de NaCl en rapport avec la composition des dissolutions où il cristallise, **18**, 824, 1286. — Déterminations cristallographiques de dérivés des acides nitrophénylcinnamiques, **18**, 1169. — Cristallisation de la xanthine et de la guanine, **18**, 1245. — Sur la symétrie cristalline, **18**, 1281.
- CROTOÏNIQUE (Acide). Voy. BIRIXI-2-OÏQUE-4 (Acide).
- CRYOHYDRATES. Composition des cryohydrates des sels halogénés, **18**, 7. — Sur la nature des cryohydrates (*Flavitsky*), **18**, 8. — Action réciproque de la neige et des hydrates des sels halogénés de lithium, **18**, 9. — Action réciproque de l'acide acétique cristallisé et de la glace, **18**, 12. — Points de fusion des

- cryohydrates solides (*Bruni*), **18**, 1188.
- CRYOSCOPIE.** Cryoscopie de précision; réponse à M. Raoult (*Ponsof*), **17**, 162, 578, 580. — Sur l'emploi de la cryoscopie dans l'analyse du lait (*Bordas et Génin*), **17**, 333, 463; (*Winter*), **17**, 570, 740, 772, 999, 1050. — Mesures cryoscopiques (*Ponsof*), **17**, 387, 395. — Méthode à suivre dans les recherches cryoscopiques précises (*Raoult*), **17**, 535. — Cryoscopie de précision: correction de surfusion, **17**, 741; moyen de reconnaître une bonne méthode cryoscopique (*Ponsof*), **17**, 743. — Cryoscopie du lait et des liquides de l'organisme (*Ponsof*), **17**, 757, 840. — Le nitrobenzène comme dissolvant dans les recherches cryoscopiques, **18**, 65. — La diméthylaniline en cryoscopie, **18**, 66, 945. — Le *p*-bromotoluène comme dissolvant dans les recherches cryoscopiques, **18**, 181. — Le véralol comme dissolvant en cryoscopie, **18**, 182. — Cryoscopie de quelques acétates de bases faibles, **18**, 209. — Cryoscopie de substances ayant la même constitution que le solvant, **18**, 520. — Cryoscopie de précision: application aux solutions diluées (*Abegg*), **18**, 658. — Influence de la température du réfrigérant en cryoscopie (*Raoult*), **18**, 817. — Détermination de la constitution de la tropanine et de la granatanine par voie cryoscopique, **18**, 933, 1194. — L'oxalate de méthyle et l'aniline employés dans les recherches cryoscopiques, **18**, 945. — Recherches cryoscopiques sur les amides des acides (*Auwers*), **18**, 1060. — Cryoscopie des tartrates d'acétyle, **18**, 1200. — Emploi de l'o-nitrophénol en cryoscopie, **18**, 1212. — Analyse cryoscopique du lait (*Carlinfanti*), **18**, 1237.
- CUIVRE.** Dosage volumétrique (*Lescœur et Delsaux*), **17**, 152 à 159. — Analyse du cuivre industriel par voie électrolytique; dosages de As, Sb, S, etc. (*Hollard*), **17**, 327. — Alliages du groupe argent-cuivre, **17**, 721, 722. — Sur les divers sels basiques du cuivre, **17**, 894. — Impuretés des cuivres bruts, **17**, 1006. — Déterminations thermochimiques relatives aux composés cuivriques **17**, 1034. — Dosage colorimétrique du cuivre (*Heath*), **18**, 671. — Composés ammoniacaux du cuivre, **18**, 829. — Progrès de l'électrometallurgie du cuivre aux Etats-Unis, **18**, 830. — Distribution des impuretés dans le cuivre fondu, **18**, 985.
- (ACÉTATE DE). Précipitation du cuivre par Pb, Zn, Al, Fe, **17**, 273.
 - (ACÉTOBROMURES D'ANILINE ET DE). Prépar. Propr., **18**, 436.
 - (AZOTATE DE). Action de l'oxyde d'argent sur une solution d'azotate cuivrique, **17**, 893. — Etude thermique de l'azotate basique, **17**, 1034.
 - (BROMURES DE). Action de MnO^4K sur le bromure cuivrique, **17**, 723. — Etude thermique du bromure basique, **17**, 1034.
 - (BROMURE D'ANILINE ET DE). Prépar. Propr., **18**, 436.
 - (CHLORURES DE). Précipitation du cuivre par Pb, Sn, Zn, Al, Fe, (*Senderens*), **17**, 273 à 281. — Remarques de M. Tommasi, **17**, 440; réponse de M. Senderens, **17**, 584. — Combinaisons du chlorure cuivreux avec les nitriles, **17**, 675. — Décomposition des chlorures cuivreux par l'eau et critique des résultats de M. Lescœur (*Haywood*), **18**, 825.
 - (CHLORURE DE AM ET DE). Propriétés et composition, **18**, 1194.
 - (HYDRATES DE). Action de l'hydrate cuivrique bleu sur les solutions de AzO^4Ag , **17**, 894. — Hydrate cuivrique brun, **17**, 894.
 - (SILICIURE DE). Composition rectifiée, **18**, 669.
 - (SULFATES DE). Précipitation du cuivre par Zn, Al, Fe, **17**, 275. — Etude thermique du sulfate tétracuvrique, **17**, 1034. — Electrolyse des solutions de sulfate de cuivre, **18**, 691.
 - (SULFATE DE AM ET DE). Composition et propriétés du sulfate cupro-ammoniacal, **18**, 1194.
 - (SULFURE DE). Action d'une haute température, **17**, 537.
- CUMÉNYLAMIDINE.** Chlorhydrate, chloroplatinate, picrate, **18**, 1226. — Action des éthers acétylacétique, acétonedicarbonique, oxalacétique sur le chlorhydrate en prés. de soude, **18**, 1227.
- CUMÉNYLHYDRAZINE.** Prépar. Action de l'azotite de sodium, **18**, 1227.
- CUMÉNYLIMINO ÉTHYLIQUE (Ether).** Prépar. Propr. du chlorhydrate et sa réaction avec l'ammoniaque alcoolique, **18**, 1226. — Action du chlorhydrate sur l'hydrazine en prés. de CO^4K , **18**, 1227.
- CUMÉNYLIMINO-PROPYLIQUE (Ether).** Prépar. Propr. du chlorhydrate, **18**, 1225.

- nocyclohexane ou le chlorocyclohexane, **18**, 1036.
- (p-MÉTHYLAMINO-). Transformation en méthylpentaméthylène par IH fumant, **18**, 1269.
 - (2.2.4.5-TÉTRABROMO-1.3-DICÉTO-). Prép. Propr., **18**, 756.
 - (2.4.4.5-TÉTRABROMO-1.3-DICÉTO-). Prép. Propr. Dérivé méthoxylé, **18**, 756.
 - (2.2.4-TRIBROMO-5-HYDROXY-1.3-DICÉTO-). Prép. Propr., **18**, 750.
- CYCLOPENTANECARBONIQUE (Acide). Format. Propr., **18**, 997.
- (Acide MÉTHYL-). Cet acide paraît constituer le prétendu acide hexahydrobenzoïque obtenu par Aschan au moyen des pétroles russes; propriétés, sels, amide de l'acide retiré des pétroles russes (*Markownikoff*), **18**, 992.
- CYCLOPENTANONE [ou pentaméthylène-cétone]. Produits de condensation interne: formation de tricyclopentaméthylènebenzène, **18**, 1155. — Formation en partant du bromure de vinyltriméthylène, **18**, 1319.
- (2-MÉTHYL-). Synthèse, propriétés, **18**, 549.
- CYCLOPENTÈNE (2.2-DIBROMO-1.3-DICÉTO-). Prép. Propr., **18**, 755. — Conversion par Br^2 en 2.2.4.5-tétrabromodécétocyclopentane, **18**, 756. — Oxydation par AzO^2H , **18**, 756. — Transformation en acide tétrabromacétylacrylique, **18**, 757.
- (2.4-DIBROMO-1.3-DICÉTO-). Prépar. Propr., **18**, 755. — Conversion par Br^2 en 2.2.4.5-tétrabromodécétocyclopentane, **18**, 756. — Oxydation par AzO^2H , **18**, 757.
 - (2.4-DICHLORO-1.3-DICÉTO-). Prép. Propr., **18**, 756.
 - (1.3-DIMÉTHYLTÉTRACHLORO-5-CÉTO-). Prép. Propr. et dérivés des isomères α et β , **18**, 1008.
 - (1-MÉTHYLPENTACHLORO-2-CÉTO-). Prép. Propr. et dérivés des isomères α et β , **18**, 1007.
 - (1-MÉTHYLPENTACHLORO-3-CÉTO-). Prép. Propr. et dérivés des isomères α et β , **18**, 1042.
 - (2.2.4-TRIBROMO-1.3-DICÉTO-). Prép. Propr., **18**, 756.
 - (2.4.5-TRIBROMO-1.3-DICÉTO-). Prép. Propr., **18**, 756.
- CYCLOPENTANECARBONIQUE (Acide 1-MÉTHYL-2-OXPENTACHLORO-). Prép. Propr. Dérivé acétylé, **18**, 1007.
- (Acide 1-MÉTHYL-3-OXPENTACHLORO-). Prép. Propr. Dérivé acétylé, **18**, 1042. — Transformat. par la soude en un composé indifférent, **18**, 1042, 1043.

- p-CYMÈNE. Action du chlorure d'éthyl-oxalyle en prés. de AlCl_3 (*Verley*), **17**, 911; (*Bouveault*), **17**, 941.
- (p-DICHLORO-). Format. Propr. Conversion en acide p-dichlorotéréphthalique, **18**, 844.
 - (ÉTHYL-). Prép. Propr. (*Verley*), **17**, 912; (*Bouveault*), **17**, 941.
- CYMYLCARBONIQUE (Acide). Format. Constitution, **17**, 843.
- CYMYLPHOSPHINIQUE (Acide). Propr. Sel de phénylhydrazine, oxydation par MnO^2K , **18**, 768.
- CYNURÉNIQUE (Acide). Mode de formation, **18**, 1240. — Procédé de dosage, **18**, 1241.
- CYTISINE. Sa présence dans différentes papilionacées, **18**, 727. — Action physiologique, **18**, 728.

D

- DAMMAROLIQUE (Acide). Extract. Composit. Sels, dérivés acétylé et benzoylé, **18**, 508.
- DÉCANEDIONE-2.4. Prép. Propr. Dérivé cuprique, **17**, 1038.
- (DIMÉTHYL-3.3-). Prépar. Propr., **17**, 1039.
 - (MÉTHYL-3-). Prépar. Propr., **17**, 1039.
- DÉCOMPOSITIONS. Décomposition des sulfates anhydres par HCl sec (*Colson*), **17**, 258; — des acides alcoylphénacylcyanacétiques par les alcalis (*Klobb*), **17**, 341. — Action des bases libres sur les sels (*Colson*), **17**, 460. — Décomposition de quelques combinaisons du soufre et du phosphore par l'eau, **18**, 184. — Décomposition hydrolytique du nitrate et du sulfate ferriques, **18**, 194; — du chlorure ferrique, **17**, 1033; **18**, 1288. — Décomposition des diazoïques (*Griffin*), **18**, 854; (*Chamberlain*), **18**, 1165.
- DÉCYLE (BROMURE DE). Prép. Propr., **18**, 623.
- (CHLORURE DE). Prép. Propr. **18**, 623.
 - (IODURE DE). Prép. Propr., **18**, 623.
- DÉCYLÉNIQUE (Acide). Format. Propr. (*Hochneel*), **18**, 726. — Préparat. par saponification du menthonitrile, oxydation par MnO^2K (*Wallach*), **18**, 1110.
- DÉCYLIQUE (Acide). Prép. Propr. Sel de Ag, amide, **18**, 1110.
- DÉDOUBLEMENTS. Dédoublément du sel de Seignette et du tartrate double d'ammonium et de sodium, **18**, 1071. — Dédoublément de l'isohydrober-

- (*p*-Iodo-). Prépar. Propr. du chlorure, **18**, 1044.
- (*o*-Nitro-). Action du méthanol sur le sulfate, **18**, 1166.
- (*m*-Nitro-). Action du méthanol sur le sulfate, **18**, 1166.
- (*p*-Nitro-). Action du sulfate de potassium sur l'éther méthylique, **18**, 387; — sur l'azotate, **18**, 388.
- Action sur la benzoylhydrazone de l'acide pyruvique, **18**, 443.
- Action du méthanol sur l'azotate, **18**, 1168.
- POTASSÉ. Réduction par l'amalgame de sodium, **18**, 854.
- DIAZOBENZÈNESULFONE (ANISOL-). Prépar. Propr. des isomères *o* et *p*, **18**, 718.
- (BENZÈNE-) [ou benzènesulfinate de diazobenzène]. Mode de formation, **18**, 718.
- (*p*-BROMOBENZÈNE-). Prépar. Propr. Réduction par Zn, **18**, 718.
- (*p*-CHLOROBENZÈNE-). Prépar. Propr., **18**, 718.
- (α -NAPHTALÈNE-). Prépar. Propr., **18**, 718.
- (*p*-TOLUÈNE-). Prépar. Propr., **18**, 718.
- (2.4.6-TRIBROMOBENZÈNE-). Prépar. Propr., **18**, 718.
- DIAZOBENZÈNIMIDE (*p*-Nitro-). Prépar. Propr., **18**, 444. — Formation, **18**, 1316.
- DIAZOBENZÉNIQUE (Acide). Constitution de l'acide et de son éther β -méthylique, **18**, 346. — Action de l'acide azoteux, **18**, 1045. — Réduction par l'amalgame ou la poudre de zinc, saponification des éthers oxygénés et azotés, **18**, 1046.
- (Acide *p*-Bromo-). Prépar. Propr. Sels, éthers Az-méthylique et O-méthylique, **18**, 1048.
- (Acide *p*-Chloro-). Propr. Sels, éthers Az-méthylique et O-méthylique, **18**, 1048.
- (Acide *p*-Chloro-*o*-Nitro-) Prépar. Propr., **18**, 1048.
- (Acide *o*-Nitro-). Prépar. Propr. Sels, éthers Az-méthylique et O-méthylique, **18**, 1047.
- (Acide *p*-Nitro-). Propr. Sels, éthers Az-méthylique, O-méthylique, Az-éthylique et O-éthylique, **18**, 1328.
- o*-DIAZOBENZÉNIQUE (Acide). Constitution du produit de condensation qu'il fournit avec l'acide benzènesulfonique, **18**, 719. — Action du méthanol, **18**, 1166.
- m*-DIAZOBENZÉNIQUE (Acide). Action du méthanol, **18**, 1166.
- p*-DIAZOBENZÉNIQUE (Acide). Condensation avec l'acide benzènesulfonique, **18**, 718. — Action du méthanol, **18**, 1166.

DIAZOÏQUES (Composés). Copulation des dérivés diazoïques avec les phénols (*Gassmann et George*), **17**, 957. — Stabilité de quelques composés diazoïques, **18**, 649. — Action des diazoïques sur la tartrazine, **18**, 650. — Action des chlorures de diazoïques sur la benzylidène-amidoguanidine, **18**, 684. — Action des diazoïques sur l'acide benzènesulfonique, **18**, 718. — Propriétés et réactions qui dénotent l'étroite parenté entre les diazoïques normaux et les dérivés acidylés des nitrosamines (*Bamberger*), **18**, 850; (*Brühl*), **18**, 852. — Essais comparatifs d'acétylation, de benzylation et de réduction des diazotates normaux et des isodiazoates (*Bamberger*), **18**, 853. — Décomposition des diazoïques (*Griffin*), **18**, 854. — Action du chlorure de benzoyle sur les diazoïques normaux et les isodiazoïques (*Hantzsch*), **18**, 854; critique de ce travail (*Blomstrand*), **18**, 1049. — Étude des chlorures de diazoïques chlorés et bromés (*Hirsch*), **18**, 1044; (*Hantzsch*), **18**, 1045. — Transpositions des groupements diazoïques (*Hantzsch et Perkin*), **18**, 1095. — Décomposition des diazoïques: action du méthanol sur le sulfate et le nitrate de *p*-diazotoluène (*Chamberlain*), **18**, 1165; — sur le sulfate d'*o*-diazotoluène (*Bromwell*), **18**, 1166; — sur les sels de nitrodiazobenzène et les acides nitrodiazobenzéniques (*Weida*), **18**, 1166. — Action des diazoïques sur l'oxynaphtoquinone, **18**, 1270. — Transposition moléculaire des chlorures de bromodiazoïques en bromures de chlorodiazoïques (*Hantzsch*), **18**, 1330. — Sur l'isomérisie des diazoïques (*Blomstrand*), **18**, 1332. — Voy. aussi ISODIAZOÏQUES.

DIAZOMÉTHANE. Son action sur la phénylcarbonimide, **18**, 260; — sur les nitramines, **18**, 851.

DIAZOMÉTHANEDISULFONIQUE (Acide). Action de la chaleur sur le sel de potassium et action du diazobenzène sur la combinaison bisulfurique de ce même sel, **18**, 442.

3-DIAZONAPHTALÉNIQUE (Acide). Prépar. Sel de Ag, éthers Az-méthylique et O-méthylique, **18**, 1049.

DIAZONIUM. Action du sulfate de potassium sur les sels de diazonium (*Hantzsch et Schmiedel*), **18**, 716. — Préparation et propriétés du chlorure et du sulfate de bis-diazonium (*Hantzsch et Borghaus*), **18**, 717. — Étude des chlorures de diazonium halogénés (*Hirsch*), **18**, 1044. — Chlorures acides de diazonium

(Hantzsch), **18**, 1044. — Phénomènes d'isomérisie observés dans l'action des sels de diazonium sur l'éther acétylacétique (Kjellin), **18**, 1222. — (Nitro). Action du sulfate de potassium sur les sels de nitrodiazonium, **18**, 717.

DIAZOSULFONATES. Préparation des *syn* et des *anti*-diazosulfonates, **18**, 716. — Influence de la constitution sur la configuration des diazosulfonates, **18**, 716. — Isomérisation des *syn*-diazosulfonates en *anti*-diazosulfonates (Hantzsch et Schmiedel), **18**, 717.

DIAZOSULFONIQUES (Acides). Prépar. Prop. de quelques acides diazosulfoniques libres, **18**, 717.

DIAZOTATION. Diazotation de l'aniline en prés. de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique en quantité insuffisante, **18**, 880. — Diazotation de l'*o*-nitro-*p*-phénylènediamine, **18**, 967. — Diazotation des anilines fortement substituées et leur transformation en nitriles correspondants, **18**, 1329.

o-**DIAZOTOLUÈNE**. Action du méthanol sur le sulfate, **18**, 1166.

p-**DIAZOTOLUÈNE**. Action du méthanol sur l'azotate et sur le sulfate, **18**, 1165.

p-**DIAZO-*m*-TOLUÈNESULFONIQUE** (Acide). Décomposition par les alcools en présence de diverses substances, **18**, 854.

DIAZO-*o*-TOLUÉNIQUE (Acide). Prépar. Prop. Sel de Ag, éther Az-méthyllique, **18**, 1048.

— (Acide *m*-Nitro). Prépar. Prop. Sels de Na, Ag, éthers Az-méthyllique et O-méthyllique, **18**, 1047.

DIAZO-*p*-TOLUÉNIQUE (Acide). Prépar. Prop. Sels de Ag, Ba, **18**, 1048.

— (Acide-*m*-Nitro). Prépar. Prop. Sels de Ag, Pb, éthers Az-méthyllique et O-méthyllique, **18**, 1047.

m-**DIAZOXYLÈNESULFONIQUE** (Acide) ASYMÉTR. Prépar. Action du méthanol, de l'éthanol, du propanol, **18**, 1096.

DIBUTYLÈNE. Voy. OCTYLÈNE.

β -DICAMPHANEDIOLIQUE (Acide). Format. Prop. des acides *cis* et *trans*, **18**, 1019.

$\alpha\alpha$ -DICAMPHANEDIOL. Voy. CAMPHOPINACONE.

$\beta\beta$ -DICAMPHANE-HEXANE-1.4-DIONE. Format. Prop. Dérivés divers, **18**, 1019, 1020.

$\beta\beta$ -DICAMPHRE [ou *dicamphane-1.4-dione*]. Modes de préparat. Prop. Phénylhydrazone, **18**, 1019. — Action du sodium, **18**, 1020.

DICETONES. γ -Dicétone dérivée de l'acide β -lanacétonique, **18**, 993. —

Formation d' α -dicétones par l'acide de AzO²H sur les cétones (Fileti, Ponzio), **18**, 1134, 1136. — Préparation de quelques dicétones méso-léniques (Weil), **18**, 1323.

DICOTOÏNE. Prépar. Prop. de ce produit d'addition de cétone et de phénylcoumaline, **18**, 301.

DICUMÉNYLDIHYDRAZINE. Prépar. Prop. **18**, 1227. — Action de l'acide acétique bouillant, **18**, 1228.

DICUMYLPHOSPHINIQUE (Acide). Prépar. Prop. Sel basique d'aluminium, **18**, 769.

DIDURÈNEQUINONE. Constitution, **18**, 39, 40. — Prépar. Prop., **18**, 41. — Réduction, **18**, 41.

— (ACÉTYL-). Prépar. Prop., **18**, 41.

— (BENZOYL-). Prépar. Prop., **18**, 41.

— (ÉTHYL-). Prépar. Prop., **18**, 41.

— (MÉTHYL-). Prop., **18**, 41.

— (PROPYL-). Prop., **18**, 41.

DIBYME. Séparation d'avec le cérium et le lanthane, **18**, 327.

DI-ÉPICHLORHYDRINE. Format. Prop. Constitution, dérivé iodé, conversion en une base, **18**, 899.

DIÉTHANOLAMINE. Format. Prop. Chlorhydrate, picronolate, **18**, 967.

Ce corps constitue un hydrate de morpholine, **18**, 968. — Dérivé tribenzoylé, **18**, 968. — Rectification de sa réfraction moléculaire (Knorr), **18**, 1076.

DIÉTHOXYLAMINE. Prépar. Prop. Azotate chlorurate, etc., **18**, 888, 872.

DIÉTHYLAMINE. Produits d'addition avec les éthers oxalacétique et oxalotrolactonique, **18**, 989.

— (*m*-AMINOBENZÈNESULFONE-). Prépar. Chlorhydrate, **18**, 770.

— (DIBROMO-). Bromhydrate, picron iodobismuthate, chloroplatinate, **18**, 837, 872.

— (DIPHÉNOXY-) [ou éther imidoéthylène-phénylique]. Action de Br fumant sur le bromhydrate, **18**, 837, 872.

— (*m*-NITROBENZÈNESULFONE-). Prépar. Prop. Azotate, chlorhydrate, **18**, 770.

DIÉTHYLÉTONE. Voy. PENTANGONE-3.

DIÉTHYLÈNEDIAMINE (ÉTHYL-). Prépar. Prop. Dédoublément, **18**, 1205.

DIFFUSION. Diffusion des solides dans les gaz (Colson), **17**, 164. — Diffusion des sulfures à travers l'air (Campbell), **18**, 193. — Diffusion de certains métaux et alliages dans le mercure, **18**, 525.

DIGESTION. Étude des premiers produits de la digestion de l'albume, **18**, 1242.

DIIYDRAZIDINES. Mode de formation (Pinner), **18**, 1223. — Prépar. Prop.

- de quelques dihydrazidines mixtes, **18**, 1225.
- DIBOAMYLE.** Nitration, **18**, 98.
- DIBOPROPYLACÉTONE.** Formation, **18**, 332.
- DILÉVULIQUE (Acide)** [ou décanedione-4,7-dioïque]. Prépar. Propr. Sels, éther diméthylrique, diphénylhydrazones et dioximes de l'acide et de ses éthers diéthylrique et diméthylrique, oxydation par AzO^2H , **18**, 742.
- DIMÉTHYLAMIDE (PHÉNYLÉTHANE-).** Prépar. Propr. Dérivé *p*-nitré, **17**, 732.
- (PHÉNYLPROPANE-). Prépar. Propr. Dérivé *p*-nitré, **17**, 732.
- (SULFO- β -NAPHTALÈNE-). Préparat. Propr., **17**, 1043.
- DIMÉTHYLAMINE.** Action sur le fumarate diéthylrique, **18**, 215.
- DINAPHTÉNYLDIHYDRAZIDINE.** Prépar. Propr. Chlorhydrate, azotate, **18**, 1225.
- DI- β -NAPHTOQUINONE.** Prépar. Propr. Constitution et réactions de l'oxyde de di- β -naphtoquinone, dioxime et hydrazone, **18**, 1327.
- DINITRILES** [ou nitriles dimoléculaires]. Phénylhydrazones des dinitriles et leurs produits de transformation, **18**, 891.
- DIOLIQUE (Acide).** Format. Composition, **18**, 930, 935.
- DIOSPHÉNOL.** Extraction de cet aldéhyde-phénol de l'essence de bucco; composition, propriétés, hydrazone, oxime, conversion en acide diolique, **18**, 930, 935.
- DIOXAMIQUE (Acide *m*-PHÉNYLÈNE-).** Prépar. Propr. Éther éthylique, amide, **18**, 467.
- (Acide *p*-PHÉNYLÈNE-). Prépar. Propr. Sel de Na, **18**, 468, 470. — Éther éthylique, **18**, 467.
- DIPHENACYLE.** Formation, **18**, 353.
- (BROMO-). Prépar. Propr. de deux isomères, **18**, 353.
- DIPHÉNYLACÉTODIHYDRAZIDINE.** Prépar. Propr. Chlorhydrate, azotate, **18**, 1225.
- DIPHÉNYLAMINE (2-AMINO-4,5-DIMÉTHOXY-).** Préparat. Propr. Réactions, **18**, 392.
- (2-AMINO-5-MÉTHOXY-). Prépar. Propr. Sel double d'étain, dérivés avec CS_2 , avec l'aldéhyde salicylique, avec l'acide salicylique, base stilbazonium, **18**, 390.
- (4-AMINO-4'-MÉTHOXY-). Prépar. Propr. **18**, 391.
- (MÉTHYL-). Action du nitrite de sodium, sulfonation, **17**, 1045.
- (NITROSOMÉTHYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate instable, **17**, 1045.
- DIPHÉNYLDIPHÉNYLÉMEPINACOLINE.** Modes de préparat. Propr. Action de la potasse alcoolique, de IH , **18**, 130.
- DIPHÉNYLE** [ou biphenyle]. Action du chlorure de chloracétyle en prés. de AlCl_3 , **17**, 510. — Action du chlorure d'éthylalxyle en prés. de AlCl_3 , **17**, 809.
- (BROMOPROPIONYL-). Prépar. Propr. Oxydation par MnO^2K , **17**, 957.
- (*p*-CHLORACÉTYL-). Prépar. Propr. Oxydation, **17**, 510.
- (CHLORO-IODURE DE). Prépar. Propr. Chloroplatinate, **18**, 552, 703.
- (TÉTRAZO-). Action du chlorure de tétrazodiphényle sur l'éther acétyl-acétique, **18**, 1010; — sur l'acide malonique, **18**, 1012.
- DIPHÉNYLÈNE (ISODISULFONE DE).** Prépar. Propr., **17**, 601.
- (ISODISULFURE DE). Prépar., **17**, 600. — Propr., **17**, 601. — Action des acides chromique, azotique, sulfurique fumant, **17**, 602.
- DIPHÉNYLÈNEMERCURIODIAMINE (*p*-MERCURIO-).** Prépar. Constitution, acétate, **18**, 1217.
- DIPIPÉRIDINE.** Prépar. Propr. Dérivé benzoylé et son chlorhydrate, dédoublement par $\text{Sn} + \text{HCl}$ en deux bases isomériques, **18**, 720.
- DIPROPIONYLE.** Voy. HEXANEDIONE-3,4.
- DIPROPYLACÉTONE.** Voy. HEPTANONE-4.
- DIPSEUDOCUMYLPHOSPHINIQUE (Acide).** Prépar. Propr. Sels, dédoublement par la chaleur, **18**, 766.
- DIPYRIDINE (ÉTHYLÈNE-).** Prépar. Propr. du bromure, **18**, 279.
- (MÉTHYLÈNE-). Prépar. Propr. de l'iodure, **18**, 279.
- DIIQUINOYLTRIOXIME.** Prépar. Propr. Réduction par $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$, **18**, 712.
- DISSOCIATION.** Dissociation du minium, **17**, 466, 791; — des chlorures d'argent ammoniacaux, **17**, 494. — Dissociation des sels halogénés en solution aqueuse, **18**, 661. — Tensions de dissociation de quelques sulfures, **18**, 980. — Dissociation de l'hydrate de chlore en solution aqueuse à zéro, **18**, 1064. — Dissociation du méthanol, **18**, 1196.
- DISSOCIATION ÉLECTROLYTIQUE.** Relation entre la polymérisation des corps liquides et leur pouvoir dissociant sur les électrolytes, **17**, 927. — Dissociat. électrolyt. de l'acide violurique et du diméthylviolurate de potassium, **18**, 68. — Dissociat. électrolyt. des solutions dans l'acide formique, **18**, 183. — Influence de l'éthanol sur la dissociat. électrolyt. de l'eau, **18**, 666. — Sur l'hypothèse de la dissociation électrolytique (Crompton), **18**, 1121. — Théorie de la dissociation électrolytique dans un milieu différent de l'eau (Carrara), **18**, 1123. — Etudes

- sur les électrodes en peroxydes (Tower), **18**, 1284; (Smith), **18**, 1285.
- DISSOLUTION. Sur la dissolution et la fusion, **18**, 659. — Loi de contraction dans la dissolution du sucre dans l'eau (Wohl), **18**, 679. — Voy. aussi SOLUTIONS.
- DISSOLVANTS. Répartition d'une substance entre deux dissolvants non miscibles, **18**, 76.
- DISTILLATION. Nouvel appareil à fractionnement pour les laboratoires et l'industrie (Tixier et G^{ie}), **17**, 392. — Distillation des mélanges très dilués d'éthanol et d'eau; application au dosage de l'alcool dans des solutions n'en renfermant que de 1/3000 à 1/10000, **17**, 424. — Rectification industrielle des produits organiques (Barillot), **17**, 635. — Nouveau genre d'ébullioscope, **18**, 513. — Appareil pour la distillation dans le vide (Ginzberg), **18**, 513. — Purification de l'eau par la distillation, **18**, 666, 1300. — Distillation dans la vapeur (Benedict), **18**, 822. — Appareil pour la distillation à la vapeur (Matthews), **18**, 945.
- DISULFURIQUE (Acide). Réaction colorée de l'acide disulfurique et son dosage volumétrique, **17**, 744.
- DITHIONIQUE (Acide). Sa formation dans l'oxydation de l'acide sulfureux par MnO^4K , **18**, 947.
- DITOLYLIMIDE. Format. Prop. **18**, 367, 648.
- DITRIAZOL. Préparation en partant de la cyanhydrazine, propriétés, **18**, 1090.
- DIXYLOPHOSPHINIQUE (Acide). Prépar. Prop., **18**, 766.
- DURÈNECARBONIQUE (Acide). Prépar. Prop. Ether méthylique, **18**, 564, 1326.
- DURÈNE-HYDROQUINONE (DIPROPIONATE DE). Prépar. Prop., **18**, 38.
- DURÈNEQUINONE. Préparation, action de l'aniline, **18**, 37. — Diacétate, **18**, 38.
- DURYLIQUE (Aldéhyde). Prépar. Prop. Hydratone, **17**, 370.
- DYNAMITE. Fabrication et transport de cet explosif, **18**, 1359.

E

Eau. Une théorie de l'eau de cristallisation (Salzer) **18**, 80, 770. — Influence de l'éthanol sur la dissociation électrolytique de l'eau, **18**, 666. — Purificat. de l'eau par la distilla-

tion, **18**, 666, 1300. — Tension superficielle de l'eau, **18**, 1000. — Eau de cristallisation de quelques phthalates et théorie de Salzer, **18**, 1213.

Eaux MINÉRALES. La matière organique de l'eau minérale de Telle Haut, commune de Tils (Haute-Garonne), **17**, 334. — Analyse de l'eau d'une nouvelle source (Lippi), **18**, 696.

Eaux NATURELLES. Recherche et dosage des nitrites dans les eaux, **17**, 19. — Action de l'acide carbonique de l'eau sur le fer, **17**, 322. — Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau de mer, **17**, 624. — Dosage volumétrique des chlorures contenus dans l'eau, **17**, 711. — Dosage de la matière organique contenue dans l'eau au moyen du permanganate de potassium, **17**, 888. — Action de l'eau des mines de houille de Hül sur le fer forgé, **18**, 431. — Proportion de chlore et d'azote contenus dans certaines eaux de pluie de tropiques, **18**, 673. — Incrustations que forme l'eau dans les conduites, **18**, 954. — Emploi du carbonate ammoniacal dans l'analyse des eaux, **18**, 1255.

EAU OXYGÈNE. Voy. HYDROGÈNE (PER OXYDE D').

EBULLIOSCOPIE. Expériences ébullioscopiques relatives aux couleurs de triphénylméthane (Haller et Müller), **17**, 342. — Nouveau genre d'ébullioscope (Willey), **18**, 513. — Constante ébullioscopique de CO_2 , **18**, 528.

α -ECGONINE. Solubilité, **17**, 734. — Prépar. Prop. **18**, 60, 413. — Chlorure platinate, chlorurate, éther méthylique, iodométhylate, etc. **18**, 413. — Schéma de constitution, **18**, 412. — (BENZOYL-). Propriétés, **18**, 413.

ELASTINE. Sa décomposition par des microorganismes anaérobies, **18**, 1246.

ELATÉRIE. Son mode de formation dans l'ecballium elatérinum, **17**, 8.

ELECTRICITÉ. Nouvel accumulateur électrique (Tommasi), **17**, 211. — Sur les constantes diélectriques de mélanges de liquides, **18**, 659. — Différences de potentiel entre gaz et liquides, **18**, 610. — Force électromotrice et équilibre de potentiel (Luther), **18**, 610; (Buchner), **18**, 611. — Synthèses effectuées à moyen des décharges obscures, **18**, 660. — Sur les courants de convection, **18**, 662. — Différence de potentiel à la surface de contact de solutions diluées (Tower), **18**, 662.

- Oxydation électrique de l'azote, **18**, 822. — Voy. aussi COUPLES VOLTAIQUES.
- ELECTROLYSE.** Oxydation du sulfure de sodium par l'électrolyse, **17**, 99. — Analyse du cuivre industriel par voie électrolytique, **17**, 327. — Séparation électrolytique du nickel et du cobalt d'avec le fer: dosage du nickel dans les aciers (*Ducru*), **17**, 881. — Analyse des bronzes et des laitons par voie électrolytique (*Hollard*), **17**, 886. — Electrolyse des sels et des bases en présence d'ammoniacque, **18**, 2. — Formation d'ammoniacque dans l'électrolyse de l'acide azotique, **18**, 80. — Préparation électrolytique des hydrates métalliques, **18**, 319; — des sulfures métalliques, **18**, 321; — du permanganate de potassium, **18**, 321; — du bichromate de potassium, **18**, 322. — Appareil de cours pour l'électrolyse de l'acide chlorhydrique, **18**, 514. — Electrolyse des solutions de sulfate de cuivre, **18**, 691. — Progrès de l'électrometallurgie du cuivre aux Etats-Unis, **18**, 830. — Dosage du sucre par l'électrolyse de la solution de Fehling ajoutée en excès, **18**, 1023. — Réduction de quelques sucres par voie électrolytique, **18**, 1023. — Electrolyse de quelques alcaloïdes, **18**, 111. — Dosage électrolytique du cadmium, **18**, 1197. — Electrolyse de l'acide trichloracétique, **18**, 1304. — Réduction électrolytique des composés aromatiques nitrés (*Gattermann*), **18**, 1312 à 1315.
- ELÉMENTS.** Succession des poids atomiques des éléments (*Delauney*), **17**, 153. — Le lucium, nouvel élément (*Barrière*), **18**, 540, 541. — Sur les nouveaux éléments découverts au cours des vingt-cinq dernières années, **18**, 621. — Propriétés de quelques éléments amenés à un extrême degré de pureté (*Shenstone*), **18**, 978. — Existence de quelques éléments rares dans les minerais et métaux communs, **18**, 984. — Essai de représentation graphique du système périodique des éléments (*Loew*), **18**, 1057.
- ENCHAINEMENT.** Etudes sur les réactions d'enchaînement (*Bischoff*), **18**, 115.
- ENERGIE.** Sur la variation d'énergie libre dans la formation des combinaisons insolubles du mercure, **18**, 692.
- ENZYMES.** Voy. FERMENTS.
- EOSINE.** Sa formation au moyen de l'acide dibromodioxidybenzoylbenzoïque, **18**, 374.
- EQUILIBRES CHIMIQUES.** Equilibre dans le système $HgO-SO^2-H^2O$, **18**, 430. — Equilibre de partage (*Luther*), **18**, 610; (*Buchener*), **18**, 611. — Un diagramme triangulaire (*Bancroft*), **18**, 817. — Deux phases liquides (*Bancroft*), **18**, 817. — Sur un équilibre instable de solutions salines, **18**, 1285.
- ERBIUM.** Séparation des éléments de l'erbium, **18**, 328.
- ERGOT.** Dosage de l'ergot de seigle dans la farine, **18**, 605.
- ERYTHRITE.** Oxydation par MnO^4K , **17**, 103.
- ERYTHROPHLÉINE.** Extraction, chlorhydrate, chloroplatinate, action physiologique, dédoublement par HCl , **18**, 500.
- ERYTHROPHLÉIQUE (Acide) Prép.** Composition, anhydride, **18**, 500.
- ESSENCE DE L'ÉCONCE D'ANGOSTURE.** Principes constitutifs, **18**, 1349.
- DE BASILIC. Extraction et propriétés de l'essence indigène (*Dupont et Guerlain*), **17**, 1046. — Principes retirés de l'essence provenant de la Réunion et de l'essence allemande (*Bertram et Walbaum*), **18**, 1119.
- DE FEUILLES DE BUCCO. Sa séparation en diosphénol solide et en une cétone et un hydrocarbure liquides (*Kondakoff*), **18**, 930, 935. — Etude détaillée de cette essence, **18**, 1347.
- DE BOIS DE CÈDRE. Principes constitutifs (*Roussel*), **17**, 485.
- DE CÉLÉRI. Substances retirées des queues de la préparation de cette essence (*Clamician et Silber*), **18**, 1022, 1234.
- DE CITRON. Analyse de cette essence (*Soldaini et Berté*), **18**, 1021, 1233, 1280.
- DE FENOUIL AMER. Principes constitutifs (*Tardy*), **17**, 580, 660.
- DE GÉRANIUM. Principes contenus dans cette essence (*Charabot*), **17**, 489.
- DE LAVANDE. Etude de l'essence de lavande d'Espagne (*Charabot*), **17**, 378.
- DE LIVÊCHE. Propr. Réactions, principes constitutifs (*Braun*), **18**, 1119.
- DE PETIT-GRAIN. Présence de géraniol et de son éther acétique dans cette essence (*Passy*), **17**, 519.
- DE ROSES. Résumé des méthodes d'essai de cette essence (*Jedermann*), **18**, 1022. — Principes constituants de cette essence (*H. et E. Erdmann*), **18**, 1349.
- ETAIN.** Séparation d'avec l'arsenic et l'antimoine (*Dancer*), **18**, 1067.
- (CHLOROBROMURES D'). Prép. Propr., **17**, 539.

- (CHLORURES D'). Composition et réactions du chlorure de métastannyle, appelé β -chlorure stannique (*Engel*), **17**, 98, 538. — Action de l'iode sur les solutions de chlorure stanneux, **18**, 1193.
- (SULFURE D'). Action d'une haute température, **17**, 537.
- ETATS CORRESPONDANTS. Théorie des états correspondants (*Bakker*), **18**, 1286.
- ETHANAL [ou aldéhyde éthylique]. Son action sur la phénylhydrazine (*Causse*), **17**, 234; critique de ce travail (*Em. Fischer*), **18**, 1049. — Action du sodium sur l'éthanal, **18**, 434.
- (AMINOMÉTHYLPHÉNYL-). Format. Propr. Polymérisation, picrate, combinaison bisulfite, dérivé benzoylé, **18**, 1335.
- (*p*-CRÉSOXYL-). Format. Propr. de l'hydrate, phénylhydrazone, **18**, 1073.
- (DICHLOR-). Condensation avec le chloracétylpyrogallol, **18**, 57.
- (TRICHLOR-). Voy. CHLORAL.
- ETHANE. Synthèse par l'action de l'éthène sur le nickel au-dessus de 300°, **17**, 843. — Dérivés phényles, **18**, 993.
- (ACÉTYL- α -DITHIÉNYL-) [ou α -dithiényléthylméthylcétone]. Prépar. Propr. Phénylhydrazone, **18**, 1261.
- (BROMODIPHÉNYL-). Action du benzène en prés. de $AlCl_3$, **17**, 478.
- (DIBROMODIFLUOR-). Prépar. Propr. Reactions, **17**, 1007.
- (DIBROMOTRIFLUOR-). Prépar. Propr. **17**, 1008.
- (DINITRO-). Prépar. Propr. de sa combinaison potassique, **18**, 1136.
- (DIPHTALYL-). Prépar. Sel de K, **18**, 708.
- (DITHIÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 1261.
- (DITHIÉNYLBROM-). Prépar. Propr., **18**, 1262.
- (DITHIÉNYLCHLOR-). Prépar. Propr. **18**, 1261.
- (DITHIÉNYLDICHLOR-). Prépar. Propr. Action de la potasse alcoolique, **18**, 1262.
- (HEXACHLOR-). Modes de formation, **17**, 795, 796, 797, 800.
- (ISOBUTYRYLDINITRO-). Format. Propr., **18**, 1136.
- (ISOVALÉRYLDINITRO-). Format. Doublement par l'eau, **18**, 1136.
- (NITRO-). Action de l'hydroxylamine, **18**, 845.
- (PENTACHLOR-). Action du chlore en prés. de $AlCl_3$, **17**, 797.
- (PHÉNOXYÉTHOXY-). Prépar. Propr., **18**, 108.
- (TÉTRAMÉTHYLDIAMINOETHYLDI-NYL-). Prépar. Propr. Dérivé benz., **18**, 52.
- (TÉTRAMINOTÉTRAPHÉNYL-). Prépar. Dérivés tétracétylé et diazo, **18**, 994.
- (TÉTRA-*p*-NITROTÉTRAPHÉNYL-). Prépar. Transform. par oxyde chromique en di-*p*-dinitrobenzène, **18**, 994.
- (TÉTRAPHÉNYL-). Prépar. Propr., 993.
- (TRIBROMODIFLUOR-). Prépar. Pré Constitution, **17**, 1008.
- (TRIBROMOFLUOR-). Prépar. Pré Reactions, **17**, 1007.
- (TRIBROMOPHÉNYL-1-TRIBROMO-). Prépar. Propr., **18**, 995.
- (1.1.2-TRIPHÉNYL-). Essais de paration (*Rawitzer*), **17**, 47.
- Prépar. Propr. (*Biltz*), **18**, 995.
- ETHANE-OXY-CHLOROMÉTHANE [ou chlorométhyléthylque]. Action les carbures aromatiques en de $AlCl_3$, **17**, 944.
- ETHANE-OXY-ÉTHANE [ou éther lique]. Etude de sa préparation (*Prazer*), **17**, 730, 731. — de détermination des relations chimiques de l'éther ordinaire, 1069. — Préparation d'éther et d'éthanol, **18**, 1256.
- (TÉTRACHLOR- [ou éther chloré]). Action sur les alcools butyliques primaire et second, **18**, 832.
- ETHANOL [ou alcool éthylique]. Considérations relatives à l'action du chlore sur l'éthanol, **17**, 723. — théorie de cette action (*Brow*), **17**, 228. — Distillation des mélanges très dilués d'éthanol et d'eau; cation au dosage de l'alcool des solutions n'en renfermant de 1/3000 à 1/10000, **17**, 42.
- Etude des hydrates d'éthanol, 631. — Dosage volumétrique mélanges d'éthanol et d'acétaldéhyde, **18**, 939.
- (AMINO-). Voy. ETHANOL-1-AMINO-.
- (*m*-AMINOBENZÈNESULFONE-). Prépar. Chloroplatinate, **18**, 7.
- (*m*-NITROBENZÈNESULFONE-). Prépar. Ethers méthylque et lique, **18**, 770.
- ETHANOL-1-AMINE-2. Modes de préparation. Chloraurate, dérivé benzoylé, combinaison avec l'picrolonique [ou *p*-nitrophénylméthyl-3-nitro-4-pyrazole (*Knorr*)], **18**, 937; rectification sa réfraction moléculaire, **18**.
- ETHÈNE [ou éthylène]. Action nickel sur l'éthène; synthèse l'éthane, **17**, 464, 843. — Do simultané de l'éthène et de la va

de benzène, **18**, 601. — Dérivés phénylques de l'éthène, **18**, 994.

— (BROMURE D'). Action sur l'isosuccinate d'éthyle, **18**, 637.

— (DIBROM-). Sur les dibrométhènes isomériques, **18**, 1198.

— (DI-*p*-CRÉSYL-). Prépr. Propr., **17**, 368.

— (DIPHÉNYLDICHLOR-). Format. Propr. **18**, 995.

— (DIPHTALYL-) [ou indénigo]. Format. Constitution de cet analogue de l'indigo, **18**, 709.

— (DITHIÉNYL-) SYMÉTR. [ou thiophène-stilbène]. Prépr. Propr., **18**, 1262.

— (DITHIÉNYLCHLOR-). Prépr. Propr., **18**, 1262.

— (MÉTHYLÉTHYL-) DISSYMÉTR. Prépr., **18**, 628. — Condensation avec le chlorure d'amyle tertiaire en prés. de $ZnCl^2$, **18**, 629.

— (TÉTRA-*p*-BROMOTÉTRAPHÉNYL-). Prépr. Propr. Conversion par oxydation chromique en di-*p*-bromobenzophénone, **18**, 994.

— (TÉTRAMÉTHYL-). Modes de prépar., **18**, 329, 1302. — Action de l'anhydride azotique, **18**, 831.

— (TÉTRANITROTÉTRAPHÉNYL-). Propr. Conversion par CrO^3 en oxyde de tétranitrotétraphényléthène, **18**, 994.

— (TÉTRAPHÉNYL-). Propr. Action du brome, **18**, 994.

— (TRIMÉTHYL-). Prépr. Condensation, **18**, 623. — Action sur le chlorure d'amyle tertiaire en prés. de $ZnCl^2$, **18**, 629.

ÉTHÉRIFICATION. Recherches sur l'éthérification (*Goldschmidt*), **18**, 306. — Sur la théorie de l'éthérification (*Wegscheider*), **18**, 307. — Vitesses d'éthérificat. réelles comparées avec les vitesses théoriques (*Warder*), **18**, 663. — Vitesse de formation et de décomposition des éthers (*Knoblauch*), **18**, 818.

ETHERS. Ethers phosphopalladiques et phosphopalladeux et leurs dérivés ammoniacaux, **17**, 329. — Préparation des éthers glyoxyliques de la série aromatique, **17**, 353; leur décomposition par $AlCl^3$ et HCl , **17**, 364. — Isoméries dans les éthers diacylsucciniques, **18**, 417. — Pouvoir rotat. comparés des éthers dibenzoyl- et ditoluyll-tartriques, **18**, 424. — Action des éthers orthoformiques sur les cétones, **18**, 522. — Action des éthers azotoux sur l'acide chlorhydrique en prés. de l'éthanol, **18**, 546. — Condensation des éthers itaconiques γ -disubstitués avec les aldéhydes et les cétones, **18**, 681. — Ethers des acides alcoyldihydro-résorcyliques, **18**, 777. — Constitution des éthers des acides phta-

lique et tétrachlorophthalique, **18**, 847. — Ethers cycliques des alcools polyatomiques, **18**, 866. — Ethers phthalique et succinique de l'eugénol, **18**, 1002. — Préparation des éthers phosphoriques neutres des phénols, **18**, 1324. — Voy. aussi ÉTHYLE, MÉTHYLE, PHÉNYLIQUES (éthers), etc.

ETHERS-OXYDES. Préparation des éthers-oxydes contenant des radicaux tertiaires et action des hydracides sur ces corps, **18**, 1004. — Action des éthers-oxydes sur l'iodure de phosphonium, **18**, 1031.

ETHYLAMINE. Action de l'anhydride maléique, **18**, 122. — Racémate acide, **18**, 339. — Produits d'addition avec les éthers oxalacétique et oxalocitrolactonique, **18**, 989. — Action sur la dichloréthylamine, **18**, 1204.

— (BENZYLIDÈNE-DIPHÉNYLOXY-). Mode de format. des deux isomères par l'action de la benzaldéhyde sur le glyccol ou sur la benzylamine, **18**, 1091.

— (DICHLOR-). Son action sur l'éthylamine, **18**, 1204.

— (DIPHÉNYLOXY-). Polymorphisme des chlorhydrates des deux diphenyloxéthylamines, **18**, 1328.

— (PHÉNYL-). Dédoublément par transformation en bitartrate, **18**, 257.

— (XYLÈNOXY-). Prépr. Propr. Sels, dérivés benzoylé et acétylé, **18**, 348.

ETHYLCARBONIMIDE [ou isocyanate d'éthyle]. Action sur l'acide méthylantranilique, **18**, 890.

ETHYLE (ACÉTATE D'). Action du brome, **17**, 541.

— (ACÉTYLACÉTATE D') Constitution du produit obtenu par l'action de l'acide azotique fumant sur cet éther, **18**, 637. — Combinaison avec la semioxamazide, **18**, 836. — Produit d'addition avec la benzyldécaniline, **18**, 859. — Action du chlorure de tétrazodiphényle, **18**, 1010.

— (α -ACÉTYL- β -DIPHÉNYLPROPIONATE D'). Prépr. Propr. **18**, 1143.

— (α -ACÉTYLGLUTARATE D'). Prépr. Propr. Dédoubléments par saponification, par ébullition avec HCl , **18**, 739.

— (AMINOBTÉNAMOATE D'). Prépar. Hydrogénation, structure, **17**, 64.

— (β -AMINOCROTONATE D'). Production de dérivés pyridiques par la distillation de cet éther, **18**, 881.

— (AMINOFUMARAMATE DE K ET D'). Prépar. Hydrogénation, constitution, **17**, 65.

— (AMINOFUMARAMIDOATE D'). Hydrogénation, constitution, **17**, 63.

- (*m*-AMINO-*p*-OXYBENZOATE D'). Prépr. Propr., **18**, 970.
- (ANILIDOMALONATE D'). Prépr. Propr. Dérivé sodé, **18**, 1134.
- (ANISOLGLYOXYLATE D') [ou anisylcarbonate d'éthyle]. Prépr. Propr. **17**, 943; c'est un mélange de deux isomères, **17**, 944.
- (ANISYLACÉTATE D'). Prépr. Propr. Action sur l'hydroxylamine, **17**, 924.
- (ANISYLACÉTYLACÉTATE D'). Prépr. **17**, 928.
- (BENZÉNAZO-*p*-OXYBENZOATE D'). Prépr. Propr., **18**, 970.
- (BENZÈNESULFONE-HEXAHYDROANTHRANILATE D'). Prépr. Propr., **18**, 788.
- (BENZÉNYLAMIDOXIMEBUTYRATE D'). Prépr. Propr., **18**, 231.
- (BENZYLAMINO-ÉTHYLÈNEDICARBONATE D'). Prépr. Propr., **18**, 1202.
- (BENZYLIDÈNEMALONATE D'). Fixation de CAzH , action de CAzK , **18**, 782.
- (BIS-BENZOYLOXYCROTONATE D'). Prépr. Propr. Dédoubléments par SO_2H^+ , par l'ammoniaque alcoolique, **18**, 1201.
- (BIS-PHÉNYLACÉTYLOXYACRYLATE D'). Prépr. Propr., **18**, 1201.
- (BIS-PHÉNYLBENZOYLOXYACRYLATE D'). Prépr. Propr., **18**, 1201.
- (γ -BROMÉTHYLISOSUCCINATE D'). Prépr. Propr., **18**, 637. — Dédoublément par la chaleur, **18**, 638.
- (BROMIMIDOBENZOATE D') [ou éther bromobenzimidéthylque]. Prépr. Propr., **18**, 186.
- (BROMISOBUTYRATE D'). Action du zinc sur un mélange de cet éther et de furfural, **18**, 1050.
- (BROMISVALÉRATE D'). Action du zinc sur un mélange de cet éther et de benzaldéhyde, **18**, 997.
- (2-BROMOPROPANOATE D'). Condensat. avec l'acétone en prés. du zinc, **18**, 105. — Action du zinc sur un mélange de cet éther et de benzaldéhyde, **18**, 997.
- (CAMPHORYLOXALATE D'). Prépr. Propr. Phénylhydrazones, **18**, 1108.
- (CAMPHYLPHÉNYLPYRAZOLCARBONATE D'). Prépr. Propr., **18**, 1109.
- (γ -CHLORÉTHYLISOSUCCINATE D'). Prépr., Propr., **18**, 638.
- (CHLORIMIDOBENZOATE D') [ou éther chlorobenzimidéthylque]. Prépr. Propr., **18**, 185. — Réactions diverses, **18**, 186.
- (CHLOROCARBONATE D'). Action sur la formanilide, **18**, 850.
- (CHLOROALATE D'). Voy. ETHYLOXYLYLE (CHLORURE D').
- (*p*-CRÉSYLGLYOXYLATE D'). Prépr. Propr., **17**, 367.
- (CYANACÉTATE D'). Condensat. avec les aldéhydes, **18**, 875. — Action sur la méthyléthylcétone en prés. de AZH^+ , **18**, 955; — sur l'ammoniaque et les cétones grasses, **18**, 955; — sur l'ammoniaque en prés. d'éthanol, **18**, 956, 972.
- (CYANOBENZYLALONATE D'). Prépr. Propr., **18**, 782.
- (α -CYANO- β -MÉTHOXYVALÉRIANATE D'). Prépr. Propr. Décomposée par la distillation, **18**, 1104.
- (α -CYANO- β -PHÉNOXYVALÉRIANATE D'). Prépr. Transformation en β -phénylvaléronitrile, **18**, 1104.
- (CYANOSUCCINATE D'). Action d'un dérivé sodé de cet éther sur le brome de triméthylène, sur l'éthyl- α -bromoisobutyrique, **17**, 1037.
- (CYCLODIPHÉNYLTÉTRAZOLIMIDONATE D'). Prépr. Propr. du chlorure de cet éther, **18**, 1011.
- (CYCLOFORMÉTYLFORMATE D'). Prépr. Propr. Oxydation par le gaz nitreux en prés. de HCl alcoolique, **17**, 1011.
- (CÉMYLGLYOXYLATE D'). Prépr. Propr. (Verley), **17**, 911; (Boscault), **17**, 942.
- (DIACÉTYLFUMARATE D'). Action de la phénylhydrazine, **18**, 1201.
- (DIACÉTYLSUCCINATES D'). Prépr. Propr. Constitution et dérivés de isomères, α , β , γ , **18**, 419. — Dérivés des éthers diacétylsucciniques, **18**, 1201.
- (DIANILIDOMALONATE D'). Prépr. Propr. Dérivé sodé, **18**, 1134.
- (DIBENZOYLFUMARATE D'). Prépr. Propr. Action de l'éthylate de sodium, saponification par la potasse alcoolique, **18**, 1201.
- (DIBENZOYLSUCCINATES D'). Prépr. Propr. Constitution et dérivés de isomères, α , β , γ , **18**, 417, 418. — Action de l'ammoniaque, de la phénylhydrazine, de la chaleur sur les isomères, β et γ , **18**, 421. — Dérivés divers des éthers dibenzoylsucciniques, **18**, 1201.
- (DIBENZOYLtartrate D'). Prépr. Propr. Pou. rotatoire, **18**, 424.
- (DICARBOXYLUTACONATE D'). Action sur la benzamidine, **18**, 861, 1107. — sur l'hydroxylamine, **18**, 1032, 1203; — sur la benzamidine, **18**, 1108. — Produit d'addition avec l'aniline, **18**, 1161. — Dédoublément par la benzylamine, par les amines secondaires et les diamines aromatiques, **18**, 1202.
- (DICÉTONOPHÉNYLPYRROLCARBONATE D'). Prépr. Propr. Dérivé sodé, oximes, **18**, 860.
- (DITHIOXYMALONATE D'). Prépr. Propr. Dérivé sodé, **18**, 1134.

- (DIÉTHOXYPROPIONATE D'). Prépr. Propr. Action de P^2O^5 , **18**, 523.
- (DIÉTHYLAMINE-OXALACÉTATE D'). Propr. Conversion en dérivé oxalocitrolactonique, **18**, 989.
- (DIÉTHYLAMINOÉTHYLÈNEDICARBONATE D'). Prépr. Propr., **18**, 1202.
- (DIÉTHYLCTANACÉTATE D'). Prépr. Propr., **18**, 214.
- (DIÉTHYLCTANIMIDOACÉTATE D'). Format., **18**, 212. — Propr., **18**, 214.
- (DIMÉTHYLAMINOSUCCINATE D') [ou diméthylaspartate diéthylique]. Prépr. Propr., **18**, 216.
- (2.3-DIMÉTHYL-2-BROMOBUTANOATE D'). Prépr. Propr., **18**, 101.
- (DIMÉTHYLBUTANÉTÉTACARBONATE D'). Prépr. Propr. **18**, 638.
- (DIMÉTHYLRESORCINEGLYOXYLATE D') Prépr. Propr., **17**, 946.
- (DIOXALOSUCCINOLACTONATE D'). Sels de triéthylamine, de pyridine, **18**, 990.
- ($\beta\beta$ -DIOXIMIDOSUCCINATE D'). Prépr. Propr. Transformation en éther peroxyglyoximedicarbonique, **18**, 697.
- (DIPHÉNYLACÉTYLACÉTATE D'). Prépr. Propr. Oxime, **18**, 998. — Condensation sous l'influence de SO^4H^2 concentré, **18**, 999.
- (2.5-DIPHÉNYLPYRROL-3.4-DICARBONATE D'). Prépr. Propr., **18**, 421, 1201.
- (DITOLUYLTARTRATE D'). Pouss. rotatoire des isomères *ortho*, *méla*, *para*, **18**, 70, 425.
- (ÉTHOXYMÉTHYLÈNACÉTYLACÉTATE D'). Action de la phénylhydrazine, **18**, 1013.
- (α -ÉTHOXYNAPHTHYLGLYOXYLATE D'). Prépr. Propr., **17**, 811.
- (ÉTHYLAMINE-OXALACÉTATÉ D'). Prépr. Propr. Conversion en sel d'éthylamine de l'éther oxalocitrolactonique, **18**, 989.
- (ÉTHYLIDÈNACÉTATE D'). Action de AzH^3 en prés. d'éthanal, **18**, 953.
- (ÉTHYLIDÈNEMALONATE D'). Action de $KCAz$, **18**, 782.
- (ÉTHYLPHOSPHINATE D'). Prépar. Propr. **18**, 918.
- (FERROCYNURE D'). Poids moléculaire, **18**, 1009.
- (FORMIATE D'). Condensation avec le cyanure de benzyle, **18**, 1148.
- (FUMARATE D'). Action sur la méthylamine, **18**, 120; — sur la diméthylamine, **18**, 215.
- (β -IODOPROPIONATE D'). Action sur le dérivé sodé de l'isopropylmalonate d'éthyle, **18**, 101.
- (p -ISOPROPYLPHÉNYL-OXYPYRIMIDINACÉTATE D'). Prépr. Propr., **18**, 1227.
- (ISOSUCCINATE D'). Action sur le bromure d'éthylène, **18**, 637.
- (ISOXAZOLONE- β -CARRONATE D'). Prépr. Propr. Dérivés méthylé et éthylé, **18**, 1100.
- (MALONATE D'). Mode de préparation, **18**, 636.
- (MÉSITYLGLYOXYLATE D'). Prépar. Propr., **17**, 371.
- (p -MÉTHOXYCINNAMATE D'). Prépr. Propr. Saponification, **17**, 511. — Dérivé dibromé, **17**, 512.
- (1.4-MÉTHOXYNAPHTHYLGLYOXYLATE D'). Prépr. Propr., **17**, 305. — Picrate, saponification par la soude, **17**, 306. — Constitution, **17**, 306.
- (2.1-MÉTHOXYNAPHTHYLGLYOXYLATE D'). Prépr. Propr. Picrate, **17**, 309. — Schéma de constitution, **17**, 312.
- (γ -MÉTHOXYPROPYLMALONATE D'). Prépr. Propr. Transformation en piperidine, **18**, 1104.
- (α -MÉTHYLBUTYROLACTONECARBONATE D'). Prépr. Propr. Saponification, **18**, 638.
- (MÉTHYLÈNEDIOXYCINNAMATE D') [ou méthylènecaté d'éthyle]. Prépr. Propr., **17**, 616. — Dérivé dibromé, **17**, 617.
- (MÉTHYLPHÉNYLDICÉTOHYDRINDÉNACÉTATE D'). Prépr. Propr., **18**, 563.
- (MÉTHYLPROPYLCYANACÉTATE D'). Prépr. Propr., **18**, 1104.
- (MÉTHYLPYROXOLONECARBONATE D'). Prépr. Propr. Décomposition par la potasse, **18**, 1033.
- (MÉTHYLVINACONATE D'). Prépr. Propr., **18**, 638.
- (α -NAPHTHYLGLYOXYLATE D'). Prépr. Propr. Saponification, **17**, 301.
- (β -NAPHTHYLGLYOXYLATE D') Prépr. Propr. Saponification, **17**, 304.
- (o -NITRO- α -CYANOCINNAMATE D'). Format. Prop., **18**, 876.
- (p -NITROPHÉNOXYLACÉTATÉ D') Prépr. Propr., **18**, 877.
- (ORTHOFORMIATE D'). Action sur l'acétone, sur l'acétophénone, **18**, 522; — sur l'éther pyruvique, sur les aldéhydes, **18**, 523.
- (OXALACÉTATE D'). Action sur les aldéhydo-amines, **18**, 859. — Condensation avec la benzylidénaniline, **18**, 860. — Produits d'addition avec l'ammoniaque et les amines, **18**, 989; — avec l'*o*-aminophénol, **18**, 990. — Action sur les bases aromatiques du type de l'aldéhyde-ammoniac, **18**, 1268. — Condensation avec la guanidine et avec l'urée, **18**, 1311.
- (OXALATE D'). Action sur les amines aromatiques, **18**, 463, 849; — sur le glycolle en prés. d'un alcali, **18**, 697. — Condensation avec les nitrotoluénes en prés. d'éthylate de

- sodium, **18**, 1078. — Action sur la quinaldine en présence de l'éthylate de sodium, **18**, 1105. — Action sur le camphre, **18**, 1108.
- (OXALOCITROLACTONATE D'). Modes de format. Propr. Sel ammoniacal, sels de Na, Ba, d'éthylamine, de diéthylamine, de triéthylamine, de triméthylamine, de piperidine, de pyridine, **18**, 989, 990.
- (OXAMÉTHANEPROPIONATE D'). Prépr. Propr., **18**, 698.
- (p-OXY- α -CYANOCINNAMATE D'). Format. Bromure, action de l'éthylate de sodium, **18**, 876.
- (PEROXYGLYOXIMEDICARBONATE D'). Format. Prop. Synthèse, **18**, 687.
- (PHÉNYLALLOPHANATE D'). Format. Propr. **18**, 107.
- (PHÉNYLALLYLMALONATE D'). Prépr. Propr., **18**, 240.
- (PHÉNYLAMINO-2,5-DIPHÉNYLPYRROL-3,4-DICARBONATE D'). Prépr. Propr., **18**, 421.
- (PHÉNYLAMINOMALONATE D'). Prépr. Propr., **18**, 241.
- (o-PHÉNYLÈNEDIAMINE-ÉTHYLÈNE-DICARBONATE D'). Prépr. Propr., **18**, 1202.
- (p-PHÉNYLÈNEDIAMINE-DIÉTHYLÈNE-TETRA-CARBONATE D'). Prépr. Propr., **18**, 1202.
- (PHÉNYLMALONATE D'). Action de l'ammoniaque alcoolique, de l'aniline, **18**, 241.
- (1-PHÉNYL-5-MÉTHYLPYRAZOL-4-CARBONATE D'). Prépr. Propr., **18**, 1013.
- (PHÉNYLPYRIMIDONECARBONATE D'). Prépr. Propr. (Ruhemann), **18**, 861, 1107; (Wolf), **18**, 1108. — Chloroplatinate, **18**, 1107.
- (o-PHÉNYLTHIO-URAMINOMEXAHYDROBENZOATE D'). Prépr. Propr., **18**, 788.
- (PHOSPHITE D'). Prépr. Propr. Dérivé sodé de cet éther diéthylique, **18**, 948.
- (PICRYL-p-OXYPHÉNYLGLOXYLATE D'). Prépr. Saponificat. par la potasse alcoolique, **17**, 948.
- (PIPERIDYLÉTHYLÈNEDICARBONATE D'). Prépr. Propr., **18**, 1202.
- (PROPIONYLPROPIONATE D'). Prépr. Action de l'ammoniaque, de la méthylamine, dérivés divers, **18**, 956.
- (PSEUDOCUMYLGLOXYLATE D'). Prépr. Propr., **17**, 370.
- (PYRIDINE-OXALACÉTATE D'). Prop. Conversion en éther piperidine-oxalocitrolactonique, **18**, 990.
- (PYROMUCATE D'). Action de l'hydrate d'hydrazine, **17**, 423.
- (PYROXOLONECARBONATE D'). Prépr. Propr. Sels de Cu, Ag, Pb, Am, décomposition par la potasse, **18**, 1032.
- (SODOMALONATE D'). Action sur bromure de propylène, **18**, 631. Condensation avec la benzylidène pinacoline, **18**, 1323.
- (SUCCINATES D'). Éthers diaryliques isomères, **18**, 117, 142.
- (SUCCINYL- β -URÉIDOPROPIONATE D'). Prépr. Propr., **18**, 965.
- (o-THIOCARBAMIDOHÉXAHYDROBENZOATE D'). Prépr. Propr., **18**, 77.
- (o-TOLUYLÈNEDIAMINE-ÉTHYLÈNE-DICARBONATE D'). Prépr. Propr., **18**, 1202.
- (TRIPHÉNYLDIOXAZINEDICARBONATE D'). Format. Prop. Action de phénylhydrazine, **18**, 979.
- (URACILCARBONATE D'). Form. Propr., **18**, 1311.
- (VÉRATROYLGLYOXYLATE D'). Prépr. Propr., **17**, 945.
- (m-XYLGLYOXYLATE D'). Prépr. Constitution, **17**, 368.
- (p-XYLGLYOXYLATE D'). Prépr. Propr., **17**, 940.
- ETHYLÈNE. Voy. ÉTHÈRE.
- ETHYLÈNEDIAMINE. Action du chlorure de thionyle, de la thionylamide, SO^2 , **18**, 958.
- (DIÉTHYL-). Format. Prop. Se action de CS^2 , de la phénylthioisobutamide, **18**, 135.
- (THIONYL-). Prépr. Propr., **18**, 9.
- ETHYLÈNEDIPHÉNYLÈNE-p-TÉTRA- Prépr. Propr. Chlorhydrate, dérivé tétracétyle, dibenzylidénique, de l'icylidénique, **18**, 1005.
- ETHYLÈNEDI-O-TOLUYLÈNE-p-TÉTRA- Prépr. du chlorhydrate, **18**, 1005. — Dérivé dibenzylidénique, **18**, 1006.
- ETHYLIDÈNEDI-m-TOLUYLÈNE-p-TÉTRA- Prépr. Propr., **18**, 1005.
- ETHYLIDÈNE-IMINE. Préparation cette base nouvelle, de son hydrate d'un polymère, la triméthylhexahydrotriazine-2,4,6, **17**, 1013.
- ETHYLIQUE (Ether). Voy. ÉTHÈRE-oxéthane.
- ETHYLISOBUTYLACÉTONE. Oxydation AzO^2H , **18**, 1136.
- ETHYLISOPROPYLACÉTONE. Oxydation AzO^2H , **18**, 1136.
- ETHYL- β -NAPHTHYLACÉTONE. Rectification du point de fusion, **17**, 313.
- ETHYLOXYLÈNE (CHLORURE D') [ou chloroxalate d'éthyle]. Action sur naphthalène en prés. de AlCl_3 , **18**, 300; — sur le méthyl- α -naphthalène en prés. de AlCl_3 , **17**, 305; — sur le méthyl- β -naphthol en prés. de AlCl_3 (Housset), **17**, 309. — Condensation avec les hydrocarbures aromatiques (Boursault), **17**, 309, 940. — Action sur le diphenyle en prés. de AlCl_3 , **17**, 800. — Condensation

- sation avec l'éthyl- α -naphtol en prés. de AlCl_3 , **17**, 811. — Action sur le toluène et sur le *p*-cymène en prés. de AlCl_3 (*Verley*), **17**, 911. — Action sur l'anisol en prés. de AlCl_3 , **17**, 943; — sur le véralol en prés. de AlCl_3 , **17**, 945; — sur le picrylphénol et sur divers dérivés du gaiacol en prés. de AlCl_3 (*Bouveault*), **17**, 948. — Élimination d'oxyde de carbone sous l'influence de la chaleur (*Grassi-Crisaldi*), **18**, 955.
- ETHYLPHÉNYLCÉTONE.** Bromuration directe, **17**, 75.
- (Brom-). Prép. Propr. Oxydation par MnO_4K , **17**, 69. — Action de l'ammoniaque alcoolique, **17**, 70; — de l'hydroxylamine, **17**, 71; — des amines aromatiques, **17**, 72. — Constitution, **17**, 76.
- (Chlor-). Prép. Propr. Anilide, **17**, 80.
- ETHYLPHÉNYLCÉTONE-ANILIDE.** Prép. Propr. Chlorhydrate, bromhydrate, dérivés acétylé, benzoylé, nitrosé, **17**, 72.
- ETHYLPHÉNYLCÉTONE-MÉTHYLANILIDE.** Prép. Propr., **17**, 73.
- ETHYLPHÉNYLCÉTONE- α -NAPHTALIDE.** Prép. Propr., **17**, 74.
- ETHYLPHÉNYLCÉTONE- β -NAPHTALIDE.** Prép. Propr., **17**, 74.
- ETHYLPHÉNYLCÉTONE-*O*-TOLUIDE.** Prép. Propr., **17**, 73.
- ETHYLPHÉNYLCÉTONE-*p*-TOLUIDE.** Prép. Propr. Chlorhydrate, **17**, 73.
- ETHYLPHÉNYLCÉTONE-*m*-XYLIDE.** Prép. Propr., **17**, 74.
- ETHYLPROPYLCÉTONE.** Oxydation par AzO_2H , **18**, 1136.
- EUGÉNOL.** Prép. Propr. des éthers phtalique et succinique de l'eugénol, **18**, 1002, 1146.
- EXPLOSIFS (Composés).** Sur la décomposition explosive des dissolutions d'acétylène (*Berthelot et Vieille*), **17**, 727, 728. — Explosibilité des sels de la nitrohydroxylamine, **18**, 83. — Explosion d'un mélange de cyanogène et d'oxygène, **18**, 224. — Explosibilité de l'acide hypoazoteux solide, **18**, 428; — du tetranitrophénol et de ses sels, **18**, 713. — Propriétés explosives du benzylnitrosamino-sulfonate d' α -naphtylamine, **18**, 879. — Sur la diminution de l'explosibilité du chlorure d'azote, **18**, 1035. — Contribution à l'étude des explosions, **18**, 1281. — Fabrication et transport de la dynamite, **18**, 1359.
- EXTRACTION.** Nouvel appareil à extractions (*Diepolder*), **18**, 1185.
- EXTRAITS.** Appareil destiné à séparer les extraits d'alcaloïdes (*Platt*), **18**, 609. — Cause d'erreur dans la détermination de l'extract sec des vins (*Gelm*), **18**, 1280.
- F**
- FARINE.** Dosage de l'ergot de seigle dans la farine, **18**, 603.
- FENOLONENITRIMINE.** Format. Propr. Transform. en isocampbre, **18**, 923.
- FENOLONIMINE.** Prép. Propr. de l'azotate, **18**, 922.
- FENOLONOXIME.** Propr. Action de l'acide azoteux (*Mahla et Tiemann*), **18**, 922.
- FENONE (ISOPERNITROSO-).** Prép. Propr. Conversion par SO^4H^+ en isofenone, qui est identique avec l'isocampbre, **18**, 976.
- FENONOXIME.** Prép. Propr. Action de l'azolite de sodium et HCl (*Rimini*), **18**, 976.
- FER.** Dosage volumétrique (*Lescœur*), **17**, 126. — Les méthodes de dosage du phosphore et du soufre dans le fer (*Lucas*), **17**, 144. — Application de la méthode de dosage colorimétrique du plomb au dosage du soufre dans le fer, **17**, 150. — Action de l'acide carbonique des eaux sur le fer, **17**, 322. — Séparation du fer d'avec le nickel, **17**, 539. — Dosage du phosphore dans le fer forgé (*Auchy*), **18**, 431. — Dosage du carbone dans le fer doux (*Summers*), **18**, 623. — Analyse d'un rail de fer provenant d'une galerie de mine de houille, **18**, 672. — Sur les divers procédés d'analyse du fer (*Dudley*), **18**, 675. — Dosage du silicium dans les fers siliciés, **18**, 675. — Méthode d'analyse complète des minerais de fer (*Auchy*), **18**, 676. — Dosage du fer dans l'urine (*Jolles*), **18**, 696, 1355. — Méthode de dosage du fer dans le sang destinée à la clinique (*Foller*), **18**, 738. — Etude préliminaire de la thermochimie du fer, **18**, 1193. — Modification au procédé de dosage du fer par le permanganate, **18**, 1197. — Action du bore sur le fer, **18**, 1288. — Voy. aussi **ACIER** et **FORGE**.
- (ALLIAGE DE **TU** ET **DE**). Propriétés et composition, **18**, 668.
- (AMALGAMES **DE**). Etude des amalgames de fer, **17**, 210.

- (AZOTATES DE). Modes de préparation de l'azotate ferrique, **18**, 494. — Sa décomposition hydrolytique, **18**, 490.
- (CARBURE DE). Préparation par union directe du métal et du carbone, **17**, 540. — Préparation d'un carbure de fer pur (*Campbell*), **18**, 430. — Carbure de fer de l'acier recuit, **18**, 531.
- (CHLORURES DE). Hydrolyse du chlorure ferrique (*Spring*), **17**, 1033; (*Goodwin*), **18**, 1288. — Volatilité du chlorure ferrique, **18**, 531. — Synthèses effectuées au moyen de FeCl^3 , **18**, 1149. — Vitesse de réaction entre FeCl^3 et ZnCl^2 , **18**, 1288.
- (HYDRATES DE). Combinaisons organiques qui empêchent la précipitation des hydrates insolubles de fer, **18**, 692.
- (OXYDES DE). Méthodes de dosage de Fe^3O^3 dans les phosphates, **17**, 760. — Influence de l'oxyde ferrique sur la production du sulfate de sodium par NaCl , SO^2 et l'air, **17**, 1035.
- (OXSULFURE DE). Prépar. Propr., **18**, 193.
- (SILICIURES DE). Composition de quatre siliciures de fer, **18**, 669.
- (SULFATES DE). Décomposition hydrolytique du sulfate ferrique, **18**, 197.
- (SULFURES DE). Préparat. du sous-sulfure Fe^2S , **18**, 193.
- FERMENTATIONS. Sur l'histoire des fermentations; réponse à M. Maumené (*Béchaup*), **17**, 770. — Développement de principes aromatiques par fermentation alcoolique en présence de certaines feuilles (*Jacquemin*), **17**, 840. — Fermentations en milieux composés de particules solides, **17**, 1047. — Etude comparée des quotients d'acides et des quotients de fermentation observés pendant la maturation des fruits, **17**, 1048. — Fermentation ammoniacale de l'acide urique, **18**, 124. — Influence de l'oxygène sur la levure en fermentation, **18**, 655. — Fermentations des matières albuminoïdes provoquées par le proteus vulgaris et par le staphylocoque pyrogène doré, **18**, 656, 816. — Sur la fermentation produite par les moisissures, **18**, 734. — Fermentation alcoolique sans cellules de levure (*Buchner*), **18**, 814. — Fermentation butylique provoquée par divers bacilles (*Emmerling*), **18**, 938. — Fermentation et stérilisation du cidre, **18**, 1248.

- FERMENTS. Sur le ferment acide oxydant de la casse des vins (*Cazenave*), **17**, 529; (*Labordé*), **17**, 960. — Le manganèse comme ferment de la laccase (*Bertrand*), **17**, 578, 619. — Sur la classification des ferments (*Maumené*), **17**, 770. — Nouvelle enzyme hydrolytique, la caroubinase (*Effron*), **17**, 846. — Lipases d'origines différentes, **17**, 1050. — Sur la cytase, enzyme à laquelle on attribue la propriété de dissoudre les parois des cellules de l'orge, **18**, 1244. — Ferment sélectionnés pour la fabrication de la conservation du beurre, **18**, 124. — Voy. aussi DIASTASES, OXYDASES.
- FERRICYANURES. Composition de ferricyanures de zinc et de manganèse (*Stone et van Ingen*), **17**, 1196; (*Miller et Mathews*), **17**, 1196.
- FERROCYANURES. Ferrocyanures solubles de zinc et de potassium, de manganèse et de potassium, **17**, 670.
- FIBRINE. Rôle des sels de calcium solubles dans la coagulation de la fibrine (*Hammarsten*), **18**, 867. — La fibrine n'est pas une combinaison calcique, **18**, 800.
- FILICIQUE (Acide). Action de l'hydrazylamine en présence de CO^2Ca , acte de la baryte sur le sel de cuivre, **18**, 936.
- FISÉTINE. Sa présence dans le quercet bracho colorado, **18**, 511.
- FLACONS. Nouveau modèle de flacons bouchés à l'émeri, **17**, 435. — Disposition commode des fioles jaugées, **18**, 1, 600. — Flacon laveur à double effet, **18**, 1249.
- FLAMME. Température de certaines flammes, **18**, 1.
- FLAVONE. Nouveaux dérivés, **18**, 724, 1003. — Sa formation par l'action de la benzaldehyde sur le coumarane en présence de HCl , **17**, 1003.
- (DIMÉTHYLAMINODIOXY-). Prépar. Prop. Dérivé acétylé, **18**, 57.
- (DIOXY-). Prépar. Propr. Sels, dérivés dibenzoylés, éthers monométhylés et diméthylés, **18**, 56. — Formation au moyen du *m*-oxyécotocoumarane, du cétocoumarane, **17**, 724, 1003.
- (*m*-MÉTHOXY-). Prépar. Propr., **17**, 724.
- (MÉTHYLÉNDIOXY-). Prépar. Prop., **18**, 1003.
- (TRIOXY-). Prépar. Propr. Dérivés triacétylés de trois isomères, **17**, 57. — Formation par la condensation du *m*-oxyécotocoumarane avec l'aldéhyde protocatéchtique, **18**, 72.

- FLUOR.** Liquéfaction du fluor (*Moissan*), 17, 643, 929. — Densité du fluor liquide, 17, 930. — Constante capillaire du fluor liquide ; son action sur quelques corps, 17, 932. — Réfraction atomique du fluor (*Swarts*), 17, 1005. — Dérivés fluobromés en C¹, 17, 1006, 1008.
- FLUORÈNE** (MÉTAYLHEXAHYDRO-). Format. Constitution, 18, 896.
- FLUORESCÈNE.** Sa constitution symétrique, 18, 374.
- (DINITRO-). Prépar. Propr. d'une mat. colorante jaune dérivée de la dinitrofluorescéine, 17, 416.
- FLUORESCÈNES.** Constitution de la fluorescéine citraconique, 18, 652.
- FLUORURES.** Nouveau mode de préparation des fluorures d'acides, 17, 59. — Fluorures et fluosels des composés ammoniac-co-baltiques, 18, 535, 537.
- FLUOXYDATES.** Préparation des fluoxydotes alcalins, 18, 1192.
- FONGOS.** Extraction et analyse de ces hydrates de carbone, 17, 924 ; leurs acétines, action des alcalis (*Tanret*), 17, 925.
- FONTE.** Les méthodes de dosage du phosphore et du soufre dans la fonte (*Lucas*), 17, 144. — Application de la méthode de dosage colorimétrique du plomb au dosage du soufre dans la fonte, 17, 150. — Sur l'état où se trouvent dans les fontes les éléments autres que le carbone (*Carnot et Goutal*), 17, 1053, 1054. — Emploi des sels cuivriques pour préparer le dosage de divers éléments dans les fontes, 17, 1054. — Dosage du soufre dans la fonte (*Phillips*), 18, 622. — Propriétés et composition d'un échantillon particulier de fonte (*Norton*), 18, 668. — Sur les procédés d'analyse des fontes (*Dudley*), 18, 675. — Dosage du soufre dans la fonte (*Blair*), 18, 675. — Dosage du manganèse dans les fontes (*Bresley*), 18, 1300.
- FORMANILIDE.** Ses transformations au cours des échanges nutritifs, 18, 733. — Action du chlorocarbonate d'éthyle, 18, 854. — Formation et propriétés des chlorhydrate et iodhydrate basiques, 18, 1162.
- FORMIQUE** (Acide). Dosage de petites quantités d'acide formique (*Nicloux*), 17, 839. — Densités des solutions aqueuses d'acide formique, 18, 678. — Conductibilité électrique des solutions d'acide formique et d'eau, 18, 1059.
- FORMOPYRINE.** Son identité avec la méthylènediantipyrine (*Pellizzari*), 18, 860.
- FOUR ÉLECTRIQUE.** Fusions au four électrique, 18, 74. — Nouveau four électrique cylindrique (*Helbig*), 18, 1121.
- FOURS.** Four à pétrole pour l'analyse élémentaire, 18, 514.
- FRUCTOSE.** Action de l'eau bouillante sur le fructose, 17, 1042. — Existence douteuse et propriétés du pseudofructose, 17, 1041.
- FRUCTOSE-ALDAZINE.** Propr. Constitution, 18, 208.
- FUCHSINE.** Distinction de la fuchsine S et de la fuchsine ordinaire soumises à la réaction de Schiff (*Cazeneuve*), 17, 196. — Réduction des matières colorantes du type de la fuchsine (*Prud'homme*), 17, 376. — Réaction de Schiff appliquée à la fuchsine acide (*Leffèvre*), 17, 535. — Nouveaux modes de transformation des *p*-nitrodiaminotriphénylméthanés en fuchsines ou en bases des fuchsines correspondantes (*Prud'homme*), 17, 643, 654. — Réaction de Schiff appliquée à quelques fuchsines substituées (*Cazeneuve*), 17, 998.
- FUMARIMINE** (ÉTHYL-). Format. Propr., 18, 122.
- (MÉTHYL-). Format. Propr., 18, 122.
- FUMARIQUE** (Acide DIMÉTHYL-). Prépar. Propr. Structure, 18, 218.
- FUMARYLE** (PEROXYDE DE). Prépar. Propr., 18, 335.
- FURFURANAMINE** [ou furanamine]. Modes de préparation, 17, 419.
- FURFURANE.** Dérivés divers, 17, 419. — Modes de préparation (*Freundler*), 17, 610, 613.
- (TÉTRABROMO-). Fixation d'oxygène sur ce corps, 18, 1168.
- FURFUROL.** Condensat. avec le chloracétylpyrogallol, 18, 58. — Combinaison avec la semioxamazide, 18, 836. — Action du zinc sur un mélange de furfural et de bromisobutyrate d'éthyle, 18, 1050. — Action sur les *p*-diamines, 18, 1375 ; — sur les hydroxylamines aromatiques, 18, 1276.
- (MÉTHYL-). Prépar. Condensat. avec la phloroglucine, 18, 1050.
- FUSION.** Fusions au four électrique, 18, 74. — Fusion et dissolution, 18, 659.
- GAIACIQUE** (Acide). Extraction, propriétés, composition, distillation sèche, 18, 606.

- GAÏACOL.** Benzoylation du gaïacol, **18**, 842, 961. — Action du bromure d'éthylène, **18**, 1213.
- (BENZOYL [ou benzosol]). Formation, **18**, 841, 961.
- (BENZOYLBENZO-). Prépar. Propr. Saponificat. par KHO, **18**, 842, 961.
- (BROMÉTHYL-). Prépar. Propr., **18**, 1213.
- (ÉTHYLÈNE-DI-). Prépar. Propr., **18**, 1213.
- (MÉTHYLÈNE-DI-). Prépar. Propr., **17**, 950.
- (o-NITROPHÉNYL-). Prépar. Propr., **17**, 949.
- (p-NITROPHÉNYL-). Prépar. Propr., **17**, 949.
- (PHÉNÉTHOL-). Prépar. Propr., **18**, 1213.
- (PICRYL-). Prépar. Propr., **17**, 949.
- Action du chlorure d'éthylalyle en prés. de $AlCl_3$, **17**, 948.
- (TRINITROBROMÉTHYL-). Prépar. Propr., **18**, 1213.
- GAÏACONIQUE (Acide).** Extraction, propriétés, composition, **18**, 504. — Distillation sèche, action de la potasse fondante, **18**, 505. — Substances qui bleussent la solution alcoolique d'acide gaïaconique, **18**, 506. — Essai de synthèse, **18**, 508.
- GAÏARÉTIQUE (Acide).** Extraction, propriétés, composition, dérivé benzoylé, distillation sèche, **18**, 504. — Essai de synthèse (Doebner), **18**, 508. — Recherches de Herzig et Schiff, **18**, 725.
- GALACTOSE.** Transformation par la potasse, **17**, 1040.
- GALLACÉTOPHÉNONE** [ou acétylpyrogallol]. Voy. ACÉTOPHÉNONE (TRIOXY-).
- GALLIQUE (Acide).** Action sur quelques alcaloïdes, **17**, 543; — sur les bases quinoléiques, **17**, 1046.
- GALLOTANNIQUE (Acide).** Pouvoir rotatoire et formule de constitut., **18**, 251.
- GALTOSE.** Préparation, dihydrazone, **17**, 1041.
- GARANÇE.** Contribution à l'histoire de la garance naturelle, **18**, 653.
- CAY-LUSSITE.** Production artificielle, **17**, 323.
- GAZ.** Analyse des gaz du puits d'Enkhuysen (Hollande), **17**, 383. — Sur les combinaisons des gaz au-dessous des températures d'inflammabilité (Héliet), **17**, 437. — Nouvel appareil pour l'application de l'analyse spectrale à la reconnaissance des gaz, **17**, 458. — Action de la lumière sur les mélanges de gaz dont elle provoque la combinaison (Gautier et Héliet), **17**, 719; observations sur cette communication (Berthelot), **17**, 720; réponse aux obser-
- vations de M. Berthelot (Arm. Gaudier), **17**, 721. — Appareil pour l'analyse industrielle des gaz (Gnon), **17**, 832. — Densités de quelques gaz faciles à liquéfier (Lade), **17**, 1004. — Sur les débuts de combinaison entre l'hydrogène, l'oxygène (Berthelot), **17**, 1032. Nouveaux générateurs de gaz (Naton), **18**, 609. — Méthode de compensation en gazométrie, **18**, 5. — Pompe à mercure pour la détermination des gaz du sang, **18**, 6. — Nouveaux appareils gazométriques (Bleier), **18**, 1057, 1165. Appareil pour l'analyse des (Smith et Towers), **18**, 1057. Appareil à purifier les gaz (Vauvalde), **18**, 1057. — Oxydation des gaz par les liquides en fonction des temps (V. Meyer et Saun), **18**, 1191. — Nature des gaz qui se dégagent de deux minéraux du Caucase renfermant du cérium, **18**, 1249.
- GAZ D'ÉCLAIRAGE.** Application du l'éthylène à l'éclairage, **17**, 646. Combustion du gaz d'éclairage, contact de surfaces refroidies, **18**, 606. — Fermeture automatique des conduites de gaz, **18**, 658. — Combustion du gaz d'éclairage dans les moteurs à gaz, **18**, 938. — Cril Bunsen avec support pour les tal (Lecco), **18**, 945. — Nouveau modèle de brûleur Bunsen (Marsh), **18**, 1057.
- GLUCINE.** Sa séparation d'avec l'amine, **18**, 1129.
- GLUCONIQUE (Acide DIMÉTHYLENE).** Prépar. Propr. Sels, **18**, 25.
- GLUCOSAMINE.** Pouvoir rotatoire, forme cristalline des chlorures, des modifications α et β , **17**, 3.
- GLUCOSE.** Sur la constitution des glucoses, **17**, 97. — Oxydation MnO_4K , **17**, 104. — Étude thermique des dédoublements du glucose, **17**, 542. — Bases résultant de l'action de l'ammoniaque sur le glucose (Tanret), **17**, 801; (Braden Stochr), **18**, 883. — Dosage de l'urine (Carpentier), **18**, 1279. — Nouvelle méthode de dosage (Pflüg), **18**, 1280.
- GLUCOSE-ALDÉHYDE.** Prépar. Propriétés des hydracides, **18**, 208.
- GLUCOSE-BENZOSAZONE.** Prépar. Propriétés, **18**, 209.
- GLUCOSIDES.** Glucoside de l'élatine, **18**, 87. — Vicine, glucoside de fèves, **18**, 176. — Convallarine, jalapine, **18**, 725. — Glucoside des graines de moutarde noire de moutarde blanche, **18**, 1115. Périplocrine, retirée de l'écorce

- péréploca, **18**, 1119. — Carposide, retiré des feuilles du carica papaya, **18**, 1119.
- GLUCOSINES.** Mode de formation et composition des glucosines α et β ; réponse à MM. Brandes et Stoehr (*Tanret*), **17**, 801. — Les glucosines paraissent constituer des mélanges de pyridine et de pyrazines substituées (*Brandes et Stoehr*), **18**, 883.
- GLUTACONIQUE (Acide).** Préparation à l'aide de son éther dicarboxylé et sa conversion en acide oxyglutarique, **18**, 333.
- (Acide BENZYL-). Format. Prop., **18**, 334.
- (Acide DICARBOXYL-). Dédoublément de l'éther éthylique par les alcalis, **18**, 333.
- (Acide DIMÉTHYL-). Coefficient d'affinité, **18**, 315.
- GLUTAMINE.** Sa diffusion dans le règne végétal, **18**, 302.
- GLUTARIQUE (Acide) [ou pentanedioïque].** Volatilité des acides glutariques substitués avec la vapeur d'eau, **18**, 16. — Etude des acides glutariques substitués, **18**, 19 à 23. — Amines acides et imides des acides glutariques substitués, **18**, 19.
- (Acide β -ACÉTYL-). Prép. Propr. Ethers et sels, **18**, 743. — Cétodilactone (ou anhydride) de l'acide β -acétylglutarique et dérivés qu'elle fournit avec l'ammoniaque, avec l'aniline, avec les toluidines, les naphtylamines, la phénylhydrazine, **18**, 744, 745; sa réduction par l'amalgame de sodium, par H , **18**, 746.
- Acide γ -ACÉTYL- [ou éthanoyl-4-pentanedioïque]. Transformation de son éther diéthylique en acide δ -caprolactone- γ -carbonique, **18**, 219.
- (Acide $\alpha\alpha$ -DIÉTHYL-) SYMÉTR. Prép. Prop. *p*-Crésylimides, **18**, 21.
- (Acide α -DIMÉTHYL-) DISSYMÉTR. [ou diméthyl-2-pentanedioïque]. Format. Prop., **18**, 913. — Anhydride et sa conversion en acide diméthylglutaranilique, transformation de l'acide en isocaprolactone, en acide diméthylsuccinique dissymétrique, **18**, 914.
- (Acide $\alpha\alpha$ -DIMÉTHYL) SYMÉTR. Dérivés *p*-crésylimides des deux isomères, éthers méthylénique et éthylenique, **18**, 20. — Coefficient d'affinité des deux isomères, **18**, 315.
- (Acide β -DIMÉTHYL-) [ou diméthyl-3-pentanedioïque]. Prép. Propr. Ether éthylique, anhydride, dérivé phénylamidé, **18**, 103.
- (Acide $\alpha\alpha$ -DIMÉTHYL- β -OXY-) Coefficient d'affinité, **18**, 314.
- (Acide $\alpha\alpha$ -DIMÉTHYL- β -OXYACÉTYL-). Coefficient d'affinité, **18**, 314.
- (Acide DIOXYDIMÉTHYL-). Modes de préparat. Prop., **18**, 20.
- (Acide α -ÉTHYL-). Prépar. Propr. Anhydride, phénylimide, *p*-crésylimide, β -naphtylimide, **18**, 22.
- (Acide β -ÉTHYL-). Prép. Propr., **18**, 746.
- (Acide ISOPROPYL-). Voy. HEXANOIQUE-4-MÉTHYLOIQUE (Acide 5-MÉTHYL-).
- (Acide α -ISOPROPYLCARBOXYL-). — Ethers triéthylique et diéthylique, **18**, 22.
- (Acide α -MÉTHYL-). Prép. Propr. Anhydride, phénylimide et *p*-crésylimide dimoléculaires, **18**, 21.
- (Acide OXY-). Format. **18**, 333. — Prop. Sels, **18**, 334.
- (Acide PROPYL-). Format. Propr., **18**, 162. — Anhydride, oxydation et constitution probable de l'acide, **18**, 164.
- (Acide $\alpha\alpha\alpha$ -TRIMÉTHYL-). Prép. Propr. Lactone oxytriméthylglutarique, **18**, 23.
- (Acide XYLOTRIOXY-). Prép. Prop., **18**, 207. — Structure, **18**, 206.
- GLUTEN.** Putréfaction du gluten de froment provoquée par le proteus vulgaris, **18**, 656.
- GLULOSE.** Prép. Propr., **17**, 1041.
- GLYCÉRINE [ou propanetriol].** Oxydation par MnO^{K} , **17**, 102. — Dosage de petites quantités de glycérine (*Nicloux*), **17**, 435, 455. — Constitution de la monochlorhydrine, **17**, 461. — Séparation de la glycérine dans les vins par la vapeur d'eau, **17**, 496. — Formation de la monochlorhydrine par fixation de ClOH sur l'alcool allylique, **17**, 1035. — Ethers cycliques dérivés de la glycérine, **18**, 807, 809.
- GLYCÉRIQUE (Acide) [ou propanediole-2,3-oïque].** Oxydation par MnO^{K} , **17**, 102.
- (Acide PHÉNYL-). Prép. Propr. de la modification α , **18**, 1082; sels de Ca, Zn, Cu, Pb, phénylhydrazide, dérivé acétylé, dédoublement de l'acide α par les ferments ou par les sels de strychnine, **18**, 1083. — Prép. Propr. de la modifcat. β , sels de Zn, Cd, Cu, éther dibenzoylé, phénylhydrazide, dérivé acétylé, **18**, 1083.
- GLYCÉRYLE (TRIRICINOLÉATE DE)** Action de SO^{H} , **18**, 1257.
- GLYCIDIQUE (Acide $\beta\beta$ -DIMÉTHYL-).** Prép. Prop. Sels de K, Ag, **18**, 477.
- GLYCOCOLLE [ou acide aminoacétique].** Action sur l'acide acétophénone- α -carbonique, **18**, 350; — sur l'oxalate d'éthyle en prés. d'un alcali, **18**,

- 697; — sur la benzaldéhyde en prés. de soude alcoolique, **18**, 1091.
- (AMIDOXALYL-). Voy. ACÉTIQUE (Acide OXAMIDE-).
- (OXALYLDI-). Voy. ACÉTIQUE (Acide OXAMIDE-DI).
- (PHÉNYL-). Fusion potassique, action sur l'organisme animal, **18**, 1238.
- (TRIÉTHYL-) [ou éthylbétaine]. Mode de formation, **18**, 1142.
- GLYCOCOLLE-O-CARBONIQUE (Acide PHÉNYL-). Transformation en indoxylsulfate de potassium; en indoxylidibenzyle; son sort dans l'organisme animal, **18**, 1238.
- GLYCOL [ou éthanediol]. Oxydation par $\text{MnO}^{\circ}\text{K}$, **17**, 102. — Nouveau mode de préparation, **17**, 207. — Dérivés des éthers cycliques du glycol, **18**, 867.
- GLYCOLS. Deux glycols stéréo-isomériques formés dans l'oxydation du méthyliso-eugénol, **18**, 706.
- GLYCOLIMIDOHYDRINE. Modes de préparat. Réactions, constitution, **18**, 947.
- GLYCOLIQUE (Acide) [ou éthanoloïque]. Oxydation par $\text{MnO}^{\circ}\text{K}$, **17**, 102.
- (Acide DIISOPROPYL-). Coefficient d'affinité, **18**, 314.
- (Acide PHÉNYL-). Condensation avec les phénols, **18**, 845.
- GLYCOLIQUE (Aldéhyde [ou éthanolal]). Sa préparation et sa condensation en un sucre réducteur optiquement inactif, **18**, 701.
- GLYCOLIQUE (NITRILE). Prépar. Saponification par l'eau sous pression: format. d'un isomère de la glycolamide et du glycolle, l'imidohydrine glycolique, **18**, 947.
- GLYOXALDIPHÉNYLHYDRAZONE (MÉTHYL-). Formation, **18**, 1205.
- GLYOXAZOL (CHLORODIPHÉNYL-). Prépar. Propr., **17**, 549. — Constitution, **17**, 551.
- (HYDROXYDIPHÉNYL-). Prépar. Propr., **17**, 549. — Animonite, dérivé baryllique, **17**, 550. — Constitution, **17**, 552.
- GLYOXIME (ÉTHYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **17**, 77.
- (MÉTHYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **17**, 71.
- GLYOXYLIQUE (Acide). Préparation et purification des acides glyoxyliques de la série aromatique, **17**, 363; leurs propriétés générales, **17**, 364; leurs modes de décomposition (Bouveault), **17**, 365.
- (Acide *p*-CYMYL-). Formation de deux isomères, **17**, 942.
- (Acide DIMÉTHYLRESORCINE-). Prépar. Propr. Transformat. en phénylimide correspondante, puis en aldéhyde diméthylrésorcylque, **17**, 946.
- (Acide DIPHÉNYL-). Prépar. Prop. Ether éthylique, réactions, **17**, 81.
- (Acide α -ÉTHOXYNAPHTYL-). Prépar. Propr. Ether éthylique, **17**, 811.
- (Acide HYDRAZONEMÉTIL-). Prépar. Propr. Action de la chaleur, **17**, 371.
- (Acide HYDRAZONEPHÉNYL-). Prépar. Propr., **17**, 367.
- (Acide MÉSITYL-). Prépar. Prop. Action de l'hydrate d'hydrazine, **17**, 371. — Action de l'amline, **17**, 372.
- (Acide 1.4-MÉTHOXYNAPHTYL-). Prépar. Propr. Ether méthyllique, **17**, 306. — Phénylimide, conversion en aldéhyde méthoxyaromatique-1.4, **17**, 307.
- (Acide 2.1-MÉTHOXYNAPHTYL-). Prépar. Propr. Phénylimide, conversion en aldéhyde méthoxyaromatique-2.1, **17**, 310.
- (Acide *p*-MÉTHOXYPHÉNYL-) [ou anisoylcarbonique]. Prépar. Prop. Distillation sèche, action du sulfate d'hydrazine, **17**, 944.
- (Acide α -NAPHTYL-). Prépar. Prop. Oxime, phénylimide, conversion en aldéhyde α -naphtoloïque, **17**, 331.
- (Acide β -NAPHTYL-). Prépar. Conversion en aldéhyde β -naphtoloïque, **17**, 304.
- (Acide *p*-OXYPHÉNYL-). Prépar. Distillation dans le vide, transformation en *p*-oxybenzaldéhyde, **17**, 948.
- (Acide PHÉNYL-). Action du sulfate d'hydrazine, **17**, 306.
- (Acide PSEUDOCUMYL-). Prépar. Propr. Action de $\text{SO}^{\circ}\text{H}^2$, de l'amline, **17**, 370.
- (Acide *p*-TOLYL-). Prépar. Prop. Hydrazone, **17**, 367.
- (Acide *m*-XYLYL-). Prépar. Prop. **17**, 368. — Action de $\text{SO}^{\circ}\text{H}^2$, l'hydrate d'hydrazine, de l'amline, **17**, 369.
- (Acide *p*-XYLYL-). Prépar. Prop. Conversion en acide *p*-xylylacétique, **17**, 940; — en phénylimide correspondante, **17**, 941.
- GLYOXYLIQUES (Ethers). Leur décomposition par AlCl^3 et HCl (Bouveault), **17**, 364. — Leur transformation, en acides carboniques correspondants, **17**, 365, 941.
- GOUDRON. Nouvelles bases retirées du goudron de houille, **18**, 364.
- GRAINES. Glucosides des graines de moutarde noire et de moutarde blanche, **18**, 1115. — Alcaloïdes des graines de lupin blanc, des jaunes, noir, etc., **18**, 1116 à 1118.

- 1232.** — Graine de *periploca græca*, **18**, 1119.
- GRAISSE.** Matières grasses trouvées dans les tombes égyptiennes, **17**, 544, 1012. — Compos. du suint (*Darms-tædter et Lifschütz*), **18**, 538. — Dosage de la matière grasse dans le lait (*Fresenius*), **18**, 604, 944. — Dosage des graisses solides dans le saindoux (*Tennille*), **18**, 734. — Dosage de l'acide stéarique dans les graisses (*Hehner et Mitchell*), **18**, 735. — Analyse quantitative des graisses, savons et acides gras dans les organes animaux (*Dormeyer*), **18**, 943. — Contribution à la chimie des graisses animales (*Amthor et Zink*), **18**, 944. — Sur la réduction des graisses nitrées (*Lidoff*), **18**, 1024. — Quantité d'azote contenue dans le suint (*Lidoff*), **18**, 1024. — Appareil pour doser la graisse des savons, **18**, 1121. — Sur la graisse des kystes dermoïdes de l'ovaire (*Ludwig*), **18**, 1239. — Sur la graisse des kystes dermoïdes (*de Zeynek*), **18**, 1239.
- GRANATANINE.** Recherches sur sa constitution, **18**, 933, 1184.
- GRISOU.** Analyse des gaz du puits d'Enkhuizen (Hollande), **17**, 363.
- GUANAZYLIQUES** (Composés). Définition, formation, propriétés, **18**, 685. — Transformation en dérivés du phényltétrazol, **18**, 686.
- GUANIDINE.** Produit de condensation avec l'éther oxalacétique, **18**, 1311. — (AMINO-). Action du cyanogène, **18**, 800. — (AMINOPHÉNYL-). Prép. Azotate, picrate, chloroplatinate, **18**, 839. — (AMINO-*p*-TOLYL-). Azotate, sel de cuivre, **18**, 839. — (BENZYLIDENAMINO-). Action des chlorures diazoïques, **18**, 685. — (BENZYLIDENAMINOPHÉNYL-). Prép. Propr. Azotate, picrate, chloroplatinate, **18**, 838. — (BENZYLIDENAMINO-*p*-TOLYL-). Prép. Prop. Azotate, picrate, **18**, 839. — (PHÉNYLAMINO-). Azotate et picrate de cet isomère de l'aminophénylguanidine, **18**, 839.
- GUANINE.** Préparation à l'état cristallisé, **18**, 1245. — Synthèse en partant de la 6-oxy-2-8-dichloropurine, **18**, 1310.
- 18**, 538. — Propriétés des halogènes rigoureusement secs, **18**, 978. — Produits d'addition halogénés de la pyridine, **18**, 1170.
- HÉLIUM.** L'hélium et l'hypothèse de Prout (*Brauner*), **18**, 541. — Présence de l'hélium dans un minéral du Caucase renfermant du cérium, **18**, 1249.
- HÉMATINE.** Sa composition (*Bialobrzesski*), **18**, 811; (*Küster*), **18**, 812.
- HÉMATOPORPHYRINE.** Produits d'oxydation (*Küster*), **18**, 812.
- HÉMINE.** Composition de l'hémine préparée par diverses méthodes (*Bialobrzesski*), **18**, 811; (*Küster*), **18**, 812.
- HÉMPINISO-IMIDE** (α -BENZYL-). Prép. Propr., **17**, 383. — (β -BENZYL-). Prép. Propr., **17**, 383.
- HÉMOGLOBINE.** Prétendue influence des climats d'altitude sur la formation de l'hémoglobine, **18**, 941.
- HEPTANAL-7** [ou aldéhyde oenanthylique]. Action de l'acide azotique, **18**, 204.
- HEPTANE** (DITHIÉNYL-). Propr., **18**, 1261.
- HEPTANEDIOÏQUE-4.4-DIMÉTHYLOÏQUE** (Acide). Prépar. Propr. Ether éthylique, **18**, 102.
- HEPTANEDIOÏQUE-4-MÉTHYLOÏQUE** (Acide). Prép. Propr., **18**, 102.
- HEPTANEDIONE-3.6** (MÉTHYL-2-) [ou méthylcétone de l'acide ω -diméthylévulique]. Format. Propr. Dioxime, transformations en α -méthyl- α' -isopropylpyrrol, en acide ω -diméthylévulique, **18**, 903.
- HEPTANE-3.5.5-TRIMÉTHYLOÏQUE** (Acide MÉTHYL-2-PHÉNOXY-7-). Prép. Propr. **18**, 108.
- HEPTANOL-2-DIOÏQUE** (Acide MÉTHYL-3-DIMÉTHYL-4-). Format. Constitution, conversion en isophorone du camphre, **18**, 912.
- HEPTANOL-5-IOÏQUE-1** (Acide). Prépar. Sels de Ba, Ag, lactone, **18**, 1204.
- HEPTANOL-6-IOÏQUE-1-MÉTHYLOÏQUE** (Acide) [ou α -oxyéthyladi-pique]. Prépar. Propr. Sels, distillation sèche, **18**, 1203.
- HEPTANONE-4** [ou dipropylcétone]. Oxydation par AzO^{H} , **18**, 1136. — Condensation avec la benzaldéhyde, **18**, 1322. — (BENZYLIDÈNE-) Prép. Propr. Condensation avec le malonate de méthyle, **18**, 1322.
- HEPTANONE-6-OL-2** (MÉTHYL-2). Prép. Propr. Hydrazone, oxime, dédoublement par la chaleur, **17**, 186.
- HEPTANONE-6-OL-3** (MÉTHYL-2). Prép. Propr. Dérivé acétylé, action de ZnCl^2 , **17**, 190.

HALOGÈNES. Réfraction atomique des halogènes, **18**, 521. — Combinaisons halogénées mixtes du platine,

- HEPTANONOLIDE (Méthoéthyl-) [ou méthylcétone de l'acide homoterpénylique]. Format. Constitution, **18**, 336. — Oxime et son isomérisation par le procédé de Beckmann, **18**, 337. — Oxydation de la cétone-lactone en acides terpénylique et térébique, **18**, 338. — Formation, **18**, 902, 903.
- HEPTÈNE-2-oïque 7 (Acide). Prépar. Propr. Sels, dibromure et sa transformation en acide heptanol-5-oïque, **18**, 1204.
- HEPTÈNE-2-ONE-6 (Méthyl-2-). Prépar. Propr. (Verley), **17**, 176. — Oxime et hydrazone, **17**, 177. — Action des hydracides, **17**, 178; — de l'acide sulfurique, **17**, 180. — Modes de synthèse, **17**, 191. — Formation dans l'oxydation du licarhol dextrogyre (Barbier et Leser), **17**, 595.
- (ACÉTYL-7-MÉTHYL-2-) [ou méthyl-2-nonène-2-dione-6.8]. Prépar. Propr., **17**, 748. — Action de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine, **17**, 749. — Action de l'éther monochloracétique sur l'acétylméthylhepténone sodée: formation des éthers éthyliques des acides méthyl-2-hexène-2-oïque, lévulique et méthyl-2-nonène-2-one-6-oïque, **17**, 750.
- HEPTÈNE-3-ONE-6 (Méthyl-2-). Mode de préparation facile, propriétés (Leser), **17**, 108.
- HEPTÈNE-2-ONE-6-CARBONIQUE-5 (Acide MÉTHYL-2-). Format. Propr., **17**, 595.
- HEPTYLTHIOCARBONIMIDE. Prépar. Propr. **18**, 227.
- HEULANDITE. Analyse d'une heulandite barytique de Pula (Sardaigne), **18**, 1130.
- HEXADIÈNE 2.4-oïque (Acide TÉTRACHLORO-2.3.4.5-). Propr. Sel de Ba, éther méthylique, action de l'amalgam de sodium, **18**, 1007.
- HEXAMÉTHYLÈNE. Voy. CYCLOHEXANE.
- HEXAMÉTHYLÈNETÉTRAMINE [ou hexaméthylénamine]. Etude thermique de la base, de ses sels et de son hydrate (Delépine), **17**, 110. — Iodallylate et chlorobenzylate, **17**, 293.
- HEXANEDIONE-3.4 [ou dipropionyle]. Format. Dihydrazone, **18**, 1136.
- HEXANOIQUE-1 (Acide SULFOXYL-2-) [ou α -sulfoacproïque normal]. Prépar. Propr. Sels de Am, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Ag, **18**, 1070.
- HEXANOIQUE-2.4-DIMÉTHYLOIQUE (Acide MÉTHYL-5-). Prépar. Propr. Sel de Ag, **18**, 107. — Ether éthylique, **18**, 106.
- HEXANOIQUE-4-MÉTHYLOIQUE (Acide MÉTHYL-5-) [ou isopropylglutarique]. Prépar. Propr. Réactions, éther éthylique, anhydride dérivé, phénylmidé, **18**, 102, 107.
- HEXANONE-3-DIOIQUE-1.6-MÉTHTLOIQUE 5 (Acide DIMÉTHYL-2-2-). Ether méthylique **18**, 831.
- HEXANONE-2-oïque (Acide DIMÉTHYL-3-) [ou acétyldiméthylbutyrique]. Formation par l'oxydation de l'camphophorone, **18**, 312. — Prop. Semicarbazone, **18**, 213, 221.
- HEXANONE-5-oïque (Acide) [ou γ -tobutyrique]. Prépar. Propr. Oxid semicarbazone, **18**, 112.
- HEXÈNE-1-oïque-6 (Acide) [ou δ -hexénique]. Prépar. Propr. Sels, dibromure et sa conversion en caprolactone, **18**, 1204.
- HEXÈNE-2-oïque-6 (Acide) [ou hexénique]. Prépar. Propr., **18**, 2. — Formation, **18**, 1204.
- (Acide MÉTHYL-2-). Prépar. Propr. Ether éthylique, **17**, 751.
- HEXÈNE-3-oïque-6 (Acide) [ou improprement méthylbutylénecarboïque]. Prépar. Propr. Sels de Ca, Ag, **17**, 1007.
- (Acide MÉTHYL-4) [ou improprement diméthylbuténecarboïque]. Prépar. Propr. Sel de Ag, **18**, 1008.
- HEXONE (TRIMÉTHYLHÉXYNO-). Prépar. Constitution, **17**, 188. — Action des acides, du brome, **17**, 189. — Oxydat. par MnO_4K , **17**, 189.
- HISTIDINE. Forme cristalline du sel hydrate, **18**, 729.
- m-HOMOANTHRANILIQUE (Acide EN NYLID-). Format. Prop. de l'anhydride interne, **18**, 1053.
- (Acide PYRUVYLID-). Prépar. Pnylhydrazone, **18**, 1040.
- HOMOANTIPYRINE. Formation, pssu iodométhylate, **18**, 472.
- HOMOCAMPHORIQUE (Acide). Sa constitution (Haller), **17**, 1.
- HOMOPINIQUE (Acide). Format. Constitution, **18**, 487.
- (Acide Oxy-). Prépar. Propr. Constitution, **18**, 486.
- HOMOTERPÉNTYLFORMIQUE (Acide). Formule de structure, **18**, 482. — Format. Action de l'ac. azotique, **18**, 482.
- HOMOTERPÉNTYLIQUE (Acide). Constitution de la méthylcétone de cet acide, **18**, 482. — Dégénération de l'ac. homoterpénylique, **18**, 486.
- HUILE DE BOIS. Origine, propriétés usages, **18**, 935.
- DE FOIE DE MORUE. Recherches sur les falsifications, **18**, 1247.
- D'OLIVE. Sur la rancidité de cet huile, **18**, 1021.
- DE RICIN. Moyen d'isoler l'ac. dioxytéarique des acides de sapinification de cette huile et observations sur les travaux de Jaillon, **18**, 1120.

HUMIQUES (Matières). Rôle qu'elles jouent dans la fertilité des sols, **17, 736.**

HYDRATES. Hydrate formé par le carbonate de potassium et sa dissociation, **17, 18.** — Hydrates mixtes de l'acétylène et de quelques autres gaz, **17, 885.** — Préparation des hydrates métalliques par l'électrolyse, **18, 319.** — Etude des hydrates d'éthanol, **18, 631.** — Combinaisons organiques qui empêchent la précipitation des hydrates insolubles de fer, de nickel et de cuivre, **18, 692.** — Hydrates du sulfate de cadmium, **18, 1027.** — Préendus hydrates de l'alcool isopropylique, **18, 1131.** — Hydrate de cuskhygrine, **18, 1182.** — Combinaisons des hydrates métalliques avec l'iode, **18, 1196.** — Hydrates de l'iodure de lithium, **18, 1250;** — du bromure de nickel, du bromure de manganèse, **18, 1250.**

HYDRATES DE CARBONE. Sur les hydrates de carbone restant dans la bière, **17, 390, 462.** — La caroubine et sa transformation sous l'influence de la caroubinase, **17, 846.** — Fongoses, **17, 924.** — Caroubine, **17, 1047.** — Les hydrates de carbone de la paille d'orge, **18, 654.** — Dosage des hydrates de carbone dans les substances alimentaires, **18, 937, 1357.** — Thermochimie de l'hydrolyse des hydrates de carbone, **18, 1032.**

HYDRAZINE. Sur la constitution de l'hydrazine (*Brühl*), **18, 642.** — Méthode pour déterminer quelques métaux au moyen du sulfate d'hydrazine, **18, 953.** — Combinaisons de l'hydrazine avec les sels de mercure, **18, 1220.** — Action du sulfate d'hydrazine sur l'hydrazodicarbonamide, **18, 1221.** — Action de l'hydrazine sur les imino-éthers (*Pinner*), **18, 1223;** — sur l'éther cuményliminoéthylrique (*Colman*), **18, 1227.**

— (CYANO-). Ebullition avec l'acide formique, **18, 1059.**

— (MÉTHYL-). Dérivés divers, **18, 584.**

— (p - NITRODIAZOBENZÈNEBENZOYL-) Prép. Propr., **18, 444.**

— (p-NITRO-O-TOLYL-). Prép. Propr., **18, 712.**

HYDRAZODICARBONAMIDE. Action sur le sulfate d'hydrazine, **18, 1221.**

HYDRAZONES. Constitution de quelques hydrazones (*Freer*), **18, 857, 952.** — Phénylhydrazones des dinitriles et leurs produits de transformation, **18, 891.** — Hydrazones aromatiques des cétones, **18, 961.** — Phénylhydrazones de l'éthanal et

de la benzaldéhyde; critique des travaux de M. Causse (*E. Fischer*), **18, 1040.**

HYDRAZOTHIODICARBAMIDE. Préparation. Propr., **18, 271.** — Conversion en thio-urazol, **18, 272.**

— (PHÉNYL-). Prép. Propr., **18, 273.**

HYDRINDÈNE (2.4-DIBROMO-2.3-DICHLORO-6-CARBOXYL-1-CÉTO-). Format. Propr. Action de la soude, **18, 462.**

— (DICÉTO-). Voy. INDANÉDIONE.

— (TRICÉTO-) [ou *indanetrione*]. Format. Constitution, **18, 709.**

HYDRINDÈNE-1-OXYCARBONIQUE (Acide 4-BROMO-6-CARBOXYL-2-DICHLORO-3-CÉTO-). Préparation. Prop. Ether diméthylrique, **18, 460.**

— (Acide 2.4-DIBROMO-2.3-DICHLORO-6-CARBOXYL-). Prép. Propr. Action de l'eau bouillante, **18, 462.**

α-HYDRINDONE. Etude de ses dérivés, **18, 1320.**

— (β-AMINO-). Prép. Propr. Chlorhydrate, picrate, chloroplatinate, **18, 256.** — Action de l'ammoniaque, du thiocyanate de potassium, du cyanate de potassium, **18, 257.**

HYDROBENZAMIDE. Etude thermique, **17, 860.**

HYDROCARBURES. Cédrene, **17, 486.** — Hydrocarbure gazeux C¹¹H⁸ obtenu dans la pyrogénéation du pyromucate de baryum, **17, 614.** — Camphopinaconène, **18, 59.** — Camphopinaconane, **18, 60.** — Polymérisation des carbures éthyléniques, **18, 95, 626, 628.** — Théorie des réactions pyrogénées des carbures aliphatiques, **18, 543.** — Hydrocarbure C¹¹H⁸ dérivé de l'acide santonique, **18, 590, 592.** — Dosage simultané de l'éthylène et de la vapeur de benzène, **18, 601.** — Combustion des carbures d'hydrogène au contact de surfaces refroidies, **18, 606.** — Isomère de l'hexaméthylène normal, **18, 682.** — Action de l'anhydride azotique sur les carbures éthyléniques, **18, 831, 1302.**

— Menthométhène, **18, 812.**

— Formation d'hydrocarbures par condensation de l'acétone au moyen de ZnCl² bouillant, **18, 873.** — Méthylhexahydrofluorène, **18, 896.**

— Tanacétène, **18, 906.** — Hydrocarbure liquide retiré de l'essence de bucco, **18, 930, 935.** — Hydrocarbures des pétroles américains (*Mabery et Hudson*), **18, 954;** (*Young et Thomas*), **18, 985.** — Hydrocarbures fournis par la réaction du chloral sur le benzène en présence de AlCl³, **18, 993.** — p-Buyltoluène tertiaire, **18, 1143.** — Tricycloctriméthylènebenzène, **18, 1155.** —

- Hydrotropilidène, **18**, 1179. — Voy. aussi ESSENCES, TERPÈNES, etc.
- HYDROCOTARNINE. Action de SO_4H^+ : formation d'une nouvelle base, l'hydrodicotarnine, **18**, 1176.
- HYDRODICOTARNINE. Formation, bromhydrate, iodhydrate; comparaison de ses propriétés avec celles de la cotarnine et de l'hydrocotarnine, **18**, 1176.
- HYDRO-ECGONIDINE [ou dihydroanhydro-ecgonine]. Prép. Propr. Constitution, **18**, 1112. — Ether éthylique et son iodométhyle, **18**, 1113. — (MÉTHYL-). Prép. Propr. de l'éther éthylique, **18**, 1113; dédoublement de son iodométhyle par les alcalis concentrés, **18**, 1114.
- HYDROGENATION. Hydrogénation de l'aminofumaramidoate de potassium, **17**, 61; — de l'aminofumaramidoate d'éthyle, **17**, 63; — de l'aminobuténamidoate d'éthyle, **17**, 64; — de l'aminofumaramate d'éthyle et de potassium, **17**, 65; — de la cédronne, **17**, 487; — des pyrazines substituées, **18**, 885. — Hydrogénation par H_2 de quelques composés cycliques à haute température, **18**, 1036. — Hydrogénation de l'orcine, **18**, 1150.
- HYDROGÈNE. Conditions de la combinaison directe de l'hydrogène et du soufre, **17**, 537. — Combinaison avec le fluor liquide, **17**, 932. — Sur les débuts de la combinaison entre l'hydrogène et l'oxygène (Berthelot), **17**, 1032. — Sur l'oxydation lente de l'hydrogène par MnO_4K , **18**, 316, 319. — Réfraction atomique de l'hydrogène, **18**, 521. — Sur l'hydrogène naissant (Franchot), **18**, 664; réclamation de priorité (Tommasi), **17**, 961. — Densité de l'hydrogène, **18**, 665. — Rapport des poids atomiques de l'hydrogène et de l'oxygène, **18**, 665. — Union directe du carbone et de l'hydrogène, **18**, 986. — Chaleur d'occlusion de l'hydrogène par le noir de platine, **18**, 1192.
- (PEROXYDE D') [ou eau oxygénée]. Sur la constitution de l'eau oxygénée, **18**, 642. — Application de l'eau oxygénée au dosage de l'arsenic, de l'antimoine et du bismuth, **18**, 1253. — Action de H_2O_2 sur les bases quizoliques, **18**, 1335.
- PHOSPHONÉ [ou phosphamine]. Procédés d'absorption et de dosage, **17**, 219. — Son action sur le chlorure de thionyle, **17**, 253.
- SÉLÉNÉ. Action sur le chlorure de phosphore, **17**, 494.
- SULFURE. Son absorption par le soufre liquide, **17**, 249. — Son action sur le chlorure de thionyle, **17**, 252; — sur le chlorure de phosphore, **17**, 493. — Conditions de la combinaison directe du soufre et de l'hydrogène, **17**, 537.
- HYDROLYSE. Hydrolyse du chlorure ferrique (Spring), **17**, 1033; (Gowin), **17**, 1288. — Décomposition hydrolytique du nitrate et du sulfate ferriques (Antony et Gégli), **17**, 194. — Hydrolyse de l'amidon par la diastase, **18**, 936, 937; — par les acides, **18**, 937. — Hydrolyse des amides d'acides, **18**, 966; — l'amidon par la diastase animale végétale, du sucre de canne par l'invertase, **18**, 1062. — Vitesse de décomposition hydrolytique de l'oxysulfure de carbone, **18**, 1064.
- HYDROQUINONE. Action sur la phénylméthylprazolone, **17**, 315.
- (DIMÉTHYL-). Action du chlorure d'éthylalyle en présence de AlCl_3 , **17**, 947.
- (PHÉNYLCOMALINE-). Prépar. Prop., **18**, 301.
- (TÉTRATHIOÉTHYL-). Prépar. Prop., **18**, 964.
- HYDROTROPIDINE. Sa méthylation, **17**, 1178.
- (MÉTHYL-). Mode de formation et constitution (Willstätter), **17**, 1178. — Transformation de l'iodométhyle en hydrate de méthyle drotropidinéméthylammonium et dédoublement de ce dernier en triméthylamine et hydrotropilidène, **17**, 1179.
- HYDROTROPILIDÈNE. Format. Prop. Constitution, **18**, 1179.
- HYDROXYAMIQUE (Acide). Préparation des acides hydroxyamiques simples substitués, **17**, 1043.
- (Acide BENZÈNESULFONÉ-) [ou benzènesulfhydroxyamique]. Action des alcalis, **18**, 236.
- (Acide PHÉNYLHYDRAZIDOXAL-). Prép. Prop. Conversion en phénylhydrazidoxalamide, **18**, 801.
- (Acide PHÉNYLHYDRAZIDOTAL-). Prép. Prop. Conversion en phénylurazol, **18**, 802.
- HYDROXYLAMINE. Oxydation par l'hydroxylamine (Haber), **18**, 9; — le chlorhydrate d'hydroxylamine (Biltz), **18**, 128, 995. — Action de l'hydroxylamine sur les corps nitrés, **18**, 314; — sur la phosgene, **17**, 643; — sur l'oxyde de molybdène, **18**, 644, 682. — Dérivés des hydroxylamines β -substituées (Kajilin), **18**, 1210, 1219, 1220. — Action du furfural sur les hydroxylamines aromatiques, **18**, 1276. — Dérivés des hydroxylamines substituées (Bamberger et Renaud), **18**, 132.

- Hydroxylamines β -alcoylées (*Deckmann*), **18**, 1316. — Transformation des nitrosohydroxylamines en acide hypoazoteux (*Hantzsch*), **18**, 1318.
- (β -ANISYL-). Prép. Chlorhydrate, combinaison β -carbanilidée et ses éthers α -méthylque, éthylique, etc., **18**, 1317.
- (α -BENZYL-). Action de l'acétate de *p*-nitrodiazobenzène, **18**, 1316.
- (β -BENZYL-) Action sur le nitrosobenzène, condensation avec le chlorure de *p*-nitrodiazobenzène, **18**, 1315.
- (BIS-*o*-AMINOBENZYL-). Prép. Propr., **18**, 704.
- (BIS-*o*-NITROBENZYL-) Prép. Propr. Réduction par la poudre de zinc, **18**, 704.
- (*p*-BROMOBENZYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, **18**, 1210.
- (β -CARBANILIDO- β -BENZYL-). Prép. Propr., **18**, 1316. — Ethers méthylque, éthylique, benzylique, dérivés α -benzoylé et β -benzoylé, **18**, 1317.
- (β -CARBANILIDO- β -PHÉNYL-). Propr. Ether méthylque, dérivés α -benzoylé et β -benzolé, **18**, 1317.
- ($\alpha\beta$ -DIBENZOYL- β -PHÉNYL-). Propr. Conversion en β -benzoyl- β -phénylhydroxylamine, **18**, 1317.
- (DIBENZYL-). Formation dans la réaction du chlorure de benzyle sur l'acétoxime, **18**, 236.
- (DINITRONITROSOPHÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 344.
- HYPOPHOSPHITE D'). Prép. Propr., **18**, 642.
- (HYPOSULFITE D'). Prép. Propr., **18**, 642.
- (β -ISOPROPYL-). Prép. Propr. Action sur le cyanate de potassium, **18**, 1219.
- (β -MÉTHYL-). Action du chlorure de diazobenzène, **18**, 1315.
- (NITRO-) [ou oxynitramide]. Mode de préparation des sels de Na, Ba, leurs réactions et propriétés explosives, **18**, 82. — Constitution probable, **18**, 83.
- (β -*o*-NITROBENZYL-). Prép. Propr. Chlorhydrate, combinaison avec la phénylcarbonimide, **18**, 705.
- (NITROSOPHÉNYL-). Dérivé méthylé, **18**, 345; sa constitution, **18**, 346.
- (PHÉNYL-). Modification du mode de préparation, **18**, 41. — Action du gaz sulfureux, **18**, 840; — du furfural, **18**, 1276.
- (PROPYL-). Propr. Chlorhydrate, action de l'allylthiocarbonimide, **18**, 1220.
- (SUCCINATE D'). Prép. Prop. Décomposition par la chaleur, **18**, 988.
- (SULFATE D'). Préparation économique de ce sel, **18**, 530.
- (β -THIOCARBALLYLAMIDO- β -PHÉNYL-). Prép. Propr., **18**, 1318.
- (β -THIOCARBANILIDO- β -PHÉNYL-). Prép. Propr., **18**, 1318.
- (β -THIOCARBOMÉTHYLAIDO- β -PHÉNYL-). Prép. Propr., **18**, 1318.
- (*o*-TOLYL-). Action du furfural, **18**, 1276.
- (TRIACÉTONE-). Prép. Propr. Constitution, oxime, **18**, 643.
- HYOSCINE. Composition, sel d'or, bromhydrate, dédoublement, **18**, 63. — Nouveaux sels d'or d'hyoscine, **18**, 1175.
- HYOSCYAMINE. Nouveaux sels d'or, **18**, 1175.
- HYPOACÉTINE. Prép. Propr. Dérivés divers, **18**, 969.
- HYPOAZOTEUX (Acide). Prép. Propr. à l'état solide, **18**, 428. — Sels de Ag, Am, éther benzylique (*Hantzsch* et *Kaufmann*), **18**, 429. — Préparation et composition de l'hypoazotite mercurique (*Ray*), **18**, 950, 1195. — Réclamation de priorité (*Divers*), **18**, 980. — Action de l'hypoazotite de sodium sur les dissolutions des sels mercuriques, **18**, 1195. — Transformat. des nitrosohydroxylamines en dérivés de l'acide hypoazoteux (*Hantzsch*), **18**, 1318.
- HYPOAZOTIQUE (Acide). Détermination quantitative, **18**, 1068. — Conductibilité thermique des vapeurs d'acide hypoazotique, **18**, 1190.
- HYPOCHLOREUX (Acide). Sa fixation sur l'alcool allylique, **17**, 1035. — Son action sur l'iode de potassium (*E. et B. Klinenko*), **18**, 85; (*Selivanoff*), **18**, 737.
- HYPOCHLORITES. Leur transformation en chlorates, **18**, 1288.
- HYPO-IODEUX (Acide). Conditions de formation, **18**, 1291.
- HYPOPHOSPHOREUX (Acide). Son action sur l'acétone, **17**, 773.
- HYPOSANTONEUX (Acide). Format. Propr. Ether méthylque, dédoublement par la potasse, **18**, 932.
- HYPOSULFUREUX (Acide). Son action sur l'acide chromique, **18**, 826.
- HYPOTHÈSES. Sur l'hypothèse de Prout, **18**, 541. — Hypothèse de la dissociation électrolytique (*Crompton*), **18**, 1121.
- HYPOXANTHINE. Synthèse au moyen de la 2.6.8-trichloropurine, **18**, 1308.
- (DICHLORO-) [ou 6-oxy-2.8-dichloropurine]. Prép. Propr. Sels, transformation en hypoxanthine, **18**, 1308.

- (DIMÉTHYL-). Prépar. Propr., **18**, 1309.
- (DIMÉTHYLDICHLORO-). Prépar. Propr. Réduction par IH , **18**, 1308.
- 1
- IMIDAZOL (μ -MÉTHYL-*m*-AMINO-*p*-PHÉNOXYACÉTYL-). Prépar. Propr. de l'anhydride, **18**, 1214.
- IMIDAZOLTHIOL (*o*-BENZYLÈNE-). Prépar. Propr., **18**, 257.
- IMIDES. Action de PCl_5 sur les imides des acides bibasiques, **18**, 747.
- IMIDÉS (Ethers) [ou imino-ethers]. Comparaison entre les imino-ethers et les rosanilines (*Rosenstiehl*), **17**, 340, 373. — Quelques imino-ethers chlorés et bromés, **18**, 185. — Action des chlorures d'acides sur les éthers imidés, **18**, 683. — Action de l'hydrazine sur les imino-ethers (*Pinner*), **18**, 1223; (*Colman*), **18**, 1227. — Action de l'ammoniaque alcoolique sur les cuménilimino-ethers (*Flatow*), **18**, 1226.
- IMIDOBIAZOL (DIPHÉNYL-). Prépar. Propr. Chloroplatinate, picrate, **18**, 583.
- IMIDOBIAZOLTHIOL (DIPHÉNYL-). Prépar. Propr. Sel sodique, **18**, 582. — Dérivé méthylé et ses sels, **18**, 583.
- IMIDOSULFONATES. Composition et propriétés des principaux imidosulfonates (*Divers* et *Haga*), **18**, 667, 690.
- INCRUSTATIONS. Sur les incrustations des conduites d'eau, **18**, 954.
- INDANEDIONE [ou dicétohydrindène]. Action de la potasse caustique, **18**, 708. — Condensat. avec l'aldéhyde protocatéchique, avec la vanilline, **18**, 1091; — avec les aldéhydes salicylique, éthylsalicylique, *m*-oxybenzylique, **18**, 1321. — Action de la chaleur, **18**, 1321.
- (ANHYDRODI-). Format. Propr., **18**, 1321.
- (ANILIDOMÉTHYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 563.
- (BENZYLPHÉNYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 563.
- (BIS-MÉTHYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 563.
- (4-BROMO-6-CARBOXYL-2-DICHLORO-). Prépar. Propr. Action des alcalis et du chlorure de chaux, **18**, 460.
- (CINNAMYLIÈNE-). Propriétés, **18**, 1321.
- (DIMÉTHYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 562.
- (3,4'-DIOXYBENZYLIDÈNE-). Prépar. Propr. Dérivé diacétylé, éthers méthylénique et monométhylique 1091.
- (2'-ETHOXYBENZYLIDÈNE-). Prépar. Propr., **18**, 1321.
- (ETHYLMÉTHYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 563.
- (FURFURYLIÈNE-). Prop., **18**.
- (MÉTHYLPHÉNYL-). Format. Pr **18**, 562. — Dioxime, **18**, 563.
- (MÉTHYLPHÉNYLBROMO-). Prépar. Propr., **18**, 563.
- (2-OXYBENZYLIDÈNE-). Prépar. Propr., **18**, 1320.
- (3-OXYBENZYLIDÈNE-). Prépar. Propr. Dérivés acétylé et éthylé, **18**, 1321.
- (4'-OXYBENZYLIDÈNE-). Propriétés acétylé et éthoxylé, **18**.
- INDAZOL. Constitution de qu dérivés, **18**, 148.
- INDAZOLONE (PHÉNYLNITRO-). Prépar. Propr., **18**, 1010.
- INDÈNECARBONIQUE (Acide Dioxo-). Prépar. Propr. Ether liquide, **18**, 791.
- INDENIGO. Voy. ETHÈNE (DIPHÉNYL).
- INDICATEURS. Sur les indicateurs colorés (*Lescœur*), **17**, 23, 30. *p*-dichlorure d'hexachlorob comme indicateur dans le volumétr. de l'acide disulf (*Barral*), **17**, 744.
- INDIGO. Propriétés de l'indigo rapprochent des ferments naturels, **17**, 663. — Analyse l'indigo dans la série de l'indénigo, **18**, 708.
- INDOL. Bases résultant de l'indole des iodures alcooliques sur sels, **18**, 577, 580.
- (α -MÉTHYL-) [ou méthylcéton] tion de l'iodure d'éthyle, **18**.
- (MÉTHYLPHÉNYL-). Mode de Prépar. **17**, 74.
- (TRIMÉTHYL-). Prépar. Acti l'iodure d'éthyle, **18**, 580.
- α -INDOLCARBONIQUE (Acide). Formation par la réduction de l'acétylphénylpyruvique, **18**, 10.
- (Acide Az-Oxy-). Format. de l'acide sulfurique concentré 4079.
- INDOLINE (DIMÉTHYL-). Prépar. Chloroplatinate, oxalate, détroché, **18**, 1169.
- (TRIMÉTHYL-). Prépar. Propr méthylate, hydrate, **18**, 123.
- (AZ.3.3-TRIMÉTHYL-2-OXY-). de préparat. Constitution, **18**.
- Propr. Iodométhylate, chloroplatinate, réduction p **18**, 1230.
- INDOLINONE (Pr. 1.3-DIMÉTHYL). Prépar. Propr. Ether méthylé et son isomère, **18**, 1168. — Dérivés acétylé, nitrosé, nitré, di-

- réduction par l'alcool amylique et le sodium, **18**, 1169.
- INDONE (4-BROMO-6-CARBOXYLCHLORO-)**. Prépar. Propr., **18**, 462.
- (4-BROMO-6-CARBOXYLDICHLORO-). Format. Propr. Sel de Na, **18**, 462.
- (DIPHÉNYL-). Prépar. Prop. Action de $IH + P$, **18**, 367. — Action de KHO , **18**, 368.
- IODE**. Fixation de l'iode par les amidons de blé et de riz, **17**, 462. — Spectre de l'iode, **17**, 900. — Influence de la lumière sur la séparation de l'iode dans les iodures organiques, **18**, 677. — Présence de l'iode dans la malachite, **18**, 829. — Coefficient de l'iode pour le beurre de cacao, **18**, 1023. — Action de l'iode sur les solutions de chlorure stanneux, **18**, 1193. — Combinaisons de l'iode avec les hydrates métalliques, **18**, 1196. — Teneur en iode de quelques espèces d'algues, **18**, 1238. — Présence et recherche de l'iode dans les cheveux, **18**, 1244. — Teneur en iode des glandes thyroïdes, **18**, 1247.
- IODHYDRIQUE (Acide)**. Action sur le chlorure de thionyle, **17**, 252. — Points de fusion et d'ébullition et température critique, **18**, 823. — Décomposition et formation du gaz iodhydrique, **18**, 824. — Décomposition du gaz IH par la lumière, **18**, 821. — Action de IH sur quelques dérivés cycliques à haute température, **18**, 1036.
- IODIQUE (Acide)**. Action de l'acide sulfurique et de l'iode sur l'acide iodique, **17**, 157. — Emploi de l'acide iodique dans le dosage des iodures, **18**, 952.
- IODOMÉTRIE**. Emploi de l'hyposulfite de baryum pour la titration des liquides dans l'iodométrie, **18**, 952. — Détermination iodométrique du sucre (*Romijn*), **18**, 1279. — Dosage du molybdène par la méthode iodométrique (*Gooch*), **18**, 1300.
- IODURES**. Action des mercaptides sur les iodures alcooliques, **18**, 831. — Emploi de l'acide iodique dans le dosage des iodures, **18**, 952. — Action des iodures alcooliques sur les éthers oxygénés du carbostyryle et de l' α -oxy- γ -lépidine, **18**, 973.
- IONS**. Sur la coloration des ions, **18**, 67. — Influence de la présence des ions d'hydrogène sur la vitesse d'éthérification, **18**, 306. — Relation qui unit la vitesse d'inversion à la concentration des ions hydrogénés, **18**, 946. — Sur la migration des ions (*Bredig*), **18**, 1060.
- ISINDAZOL**. Constitution de quelques dérivés isindazoliques, **18**, 148.
- (AZ-PHÉNYL-). Prépar. Propr. Constitution (*Causse*), **17**, 316. — Ce corps constitue en réalité la salicyaldéhyde-phénylhydrazone (*Em. Fischer*), **18**, 1049.
- ISOACÉTOPHÉNONE (OXÉTHYL-)**. Format. Propr. Conversion en phénylpropylcétone, **18**, 522.
- ISOALLYLAMINE** [ou *amino-1-propylène*]. Prépar. Propr., **18**, 340. — Chloraurate, chloroplatinate, action physiologique, action du sulfure de carbone, **18**, 341. — Action de l'acide sulfureux, polymère de la base, **18**, 342.
- ISOAMINOCAMPHRE**. Préparat. Propr. Oxalate, chlorhydrate, chloroplatinate, chloraurate, dérivés benzoylé et benzylidénique, **18**, 915; constitution, action de l'eau bouillante sur le chlorhydrate, **18**, 915; action de l'hydroxylamine, distillation sèche du chlorhydrate, **18**, 916.
- (DIMÉTHYL-). Prépar. Propr. Iodhydrate, **18**, 915. — Transformation par l'eau bouillante en dihydrocampholénolactone, **18**, 916.
- ISOAMYLAMINE**. Action de l'iodure d'éthyle, **17**, 405.
- (DIÉTHYL-). Prépar. Propr. Picrate, **17**, 407.
- (ETHYL-). Prépar. Propr. Chloroplatinate, chloraurate, oxalate, **17**, 406.
- (MÉTHYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, **18**, 119.
- (NITROSÉTHYL-). Prépar. Propr. **17**, 406.
- (NITROSOMÉTHYL-). Prépar. Propr. Dérivé benzoylé, **18**, 120.
- ISOAMYLCHLORAMINE (ETHYL-)**. Prépar. Propr. Action de la soude alcoolique, dédoublement par les acides, **17**, 238.
- ISOAMYLE (AZOTITE D')**. Action sur une solution de HCl dans l'éthanol, **18**, 546.
- ISOAMYLTHIOCARBONIMIDE** [ou *isoamyl-sénévol*]. Prépar., **18**, 226.
- ISOENZALDOXIME (p-BROMOENZYL-)**. Propr. Dédoublement par HCl concentré, **18**, 1210.
- (ISOPROPYL-*m*-NITRO-). Propr. Dédoublement par HCl bouillant, **18**, 1219.
- (β -O-NITROENZYL-). Prépar. Propr. Dédoublement par HCl , **18**, 705.
- (O-NITROENZYL-O-NITRO-). Format. Propr., **18**, 704.
- (PROPYL-*m*-NITRO-). Propr. Dédoublement par HCl , **18**, 1220.
- ISOBORNÉOL**. Pouvoir rotat. des isobornéols droit et gauche, **18**, 926. — Isobornéol inactif, **18**, 927.

- ISORUTYLAMINE (MÉTHYL-). Préparat. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, méthylisobutyldithiocarbamate **18**, 119.
- (NITROSOMÉTHYL-). Prépar. Propr. Dérivé benzoylé, **18**, 119.
- ISOBUTYLE (ACÉTONEDICARBONATE D'). Prépar. Propr. Action de l'éthanal, de la benzaldéhyde, **18**, 73; — de la phénylhydrazine, de PCl_5 , **18**, 74.
- (DIMÉTHYLTÉTRAHYDROPYRONEDICARBONATE D'). Prépar. Propr., **18**, 74.
- ISOBUTYLIQUE (Aldéhyde). Voy. PROPANAL-3 (MÉTHYL-2).
- ISOBUTYL- β -NAPHTYLKETONE. Propriétés, **17**, 313.
- ISOBUTYLTHIOCARBONIMIDE [ou isobutylsénévol]. Prépar., **18**, 226.
- ISOBUTYRYLE (ACÉTYL-). Format. Monoxime et dioxime, **18**, 1136.
- (α -BROMO-). Action du chlorure d' α -bromisobutyryle sur le benzène en prés. de AlCl_3 , **17**, 78.
- ISOCAMPHÉNONE. Format. Propr., **18**, 165.
- ISOCAMPHOPHORONE. Format. Propr. Structure, **18**, 912. — Semicarbazone, oxime, transformation en acide diméthyl-3-hexanone-2-oïque (Tiemann), **18**, 913.
- ISOCAMPHORIQUE (Acide). Prépar. Anhydride, conversion en acide terpénique, constitution, éther triéthylque (Tiemann), **18**, 410, 909. — Constitution (Baeyer), **18**, 484; formation, **18**, 488.
- (Acide α -CÉTO-). Formule de constitution, **18**, 484. — Prépar. Propr. Sel de Ag, **18**, 487. — Réduction par l'amalgame de sodium, **18**, 488.
- (Acide α -OXY-). Formation et constitution de l'acide et de sa lactone, **18**, 488. — Transformat. de l'acide lactonique en acide isocamphorique, **18**, 488.
- ISOCAMPHRE. Prépar. Propr. Réactions, oxime (Angeli et Rimini), **18**, 159. — Bisnitrosochlorure de l'isocamphre, **18**, 160. — Réduction, **18**, 160. — Oxydation par MnO_4K , **18**, 162. — Formules de structure possibles de l'isocamphre (Mahla et Tiemann), **18**, 921. — Son identité avec l'isofenone (Rimini), **18**, 976.
- (DIHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 161.
- (TÉTRAHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 160. — Oxydation par le mélange chromique, **18**, 161.
- ISOCAPROLACTONE. Action du cyanure de potassium, **17**, 259.
- ISOCARBOSTYRYLE (3.m-NITROPHÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 491.
- (3.m-NITROPHÉNYL-4-CYAN-). Prépar., **18**, 490.
- (PROPYL-). Prépar. Propr., **18**, 150.
- (3-PROPYL-4-CYAN-). Prépar., **18**, 150.
- (3.p-TOLYL-4-CYAN-). Prépar. Constitution, **18**, 492.
- ISOCÉROL. Formation. Propr. benzoïque, **17**, 487.
- ISOCÉTOCAMPHORIQUE (Acide) [isocamphorique de Thiel]. Propr. Structure, oxime, s. bazon, **18**, 909.
- ISOCONICINE. Sur l'existence d'isoconicine (Ladenburg), **18**, 495. L'isoconicine est un mélange nicines droite et inactive (W. stein), **18**, 495.
- ISOCOUMARINE (3.m-NITROPH-). Prépar. Propr., **18**, 490.
- (3.m-NITROPHÉNYL-4-CYAN-). Prépar., **18**, 490.
- (3.p-TOLYL-4-CYAN-). Prépar. Action d'un mélange d'acide que et chlorhydrique, **18**, 495.
- ISOCROTONIQUE (Acide α -DIMÉT-DICHLORO-Y-ANILIGO-). Form. propriétés de la lactame, **18**, 495.
- ISODIAZOBENZÈNE POTASSÉ. Action du sulfite de potassium, **18**, 853.
- Acétylation, benzoylation, **18**, 853.
- (p-BROM-). Action de l'amal. sodium, **18**, 853.
- (p-CHLOR-). Action de l'amal. de sodium, **18**, 853.
- (p-NITRO-). Action du sul. potassium, **18**, 857.
- ISODIAZOÏQUES (Composés). É. comparatifs d'acétylation, d'ozoylation et de réduction d'azotates et des diazotates n (Bamberger), **18**, 853. — du chlorure de benzoyle sur diazoïques et les diazoïques maux (Hantzsch), **18**, 854.
- ISODURÉNECARBONIQUE (Acide) propriétés, **18**, 563.
- ISODURYLIQUE (Aldéhyde). Prépar. Hydrazone, **17**, 372.
- ISO-EUGÉNOL (MÉTHYL-). Glycé. réo-isomères formés dans la oxydation permanganique, **18**, 1082.
- ISOHYDROBENZOÏNE. Dédoublement deux modifications actives **1082**.
- ISO-IMIDES. Préparation et pro. de quelques iso-imides, **17**, 1044. — Action des alcools sur les imides, **17**, 1044.
- β -ISOLAPACHOL. Synthèse, propr. dérivé acétylé, réduction par FeSO_4 , **18**, 173. — Sa conversion en propyl- β -naphthoquinone, **18**, 173.
- (HYDROXY-). Prépar. Propr. Action, **18**, 174.

ISOLAURONOLIQUE (Acide). Dérivés divers, **17, 730**. — Action de l'acide sulfurique concentré, **17, 844**.

ISOLAURONOLIQUE (Nitrile). Prépar. Propr., **17, 845**.

ISOLAURONOLYLE (CHLORURÉ). Action du zinc-méthyle en prés. d'éther anhydre, **17, 730**; — du sodomalonate d'éthyle, **17, 844**.

— (CYANURE D'). Prépar. Prop. Action de la potasse, **17, 845**.

ISOMÉRIE. Sur l'isomérisation qui existe entre la tropine et la pseudotropine, **17, 435**. — Influence de l'isomérisation de position sur le pouvoir rotatoire (*Frankland et Wharton*), **18, 70, 424**. — Isomérisation des corps nitrés, **18, 309**. — Isomérisation de quelques oximes des cétones aromatiques mixtes, **18, 349**. — Deux bromodiphénacyles isomères, **18, 353**. — Isomérisation des chlorures d'o-sulfobenzoyle, **18, 354**. — Isoméries dans les éthers diacétylsucciniques, **18, 417**. — Isomérisation des composés $Az^2O^3H^+$, **18, 430**. — Sur l'existence d'isomères purement chimiques parmi les composés de la chimie minérale, **18, 642**. — Isomérisation des syndiazo-sulfonates en antidiazo-sulfonates, **18, 717**. — Méthylmannosides isomériques, **18, 746**. — Isomérisation des oximes sous l'influence de certains sels métalliques, **18, 1061**. — Phénomènes d'isomérisation observés dans l'action des sels de diazonium sur l'éther acétylacétique (*Kjellin*), **18, 1222**. — Isomérisation du cyclohexane et du méthylcyclohexane, **18, 1258**. — Sur l'isomérisation des diazoïques (*Blomstrand*), **18, 1332**. — Voy. aussi STÉRÉO-ISOMÉRIE, TAUTOMÉRIE.

ISOMÉRISEMENT. Voy. ISOMÉRIE.

ISOMORPHISME. Essais de production de composés isomorphes avec la kainite et avec la tachydrile, **17, 165**. — Nouveaux sulfates isomorphes de la série magnésienne, **18, 960**. — Contribution à l'étude de l'isomorphisme, **18, 1281**. — Sur l'isomorphisme des sels alcalins, **18, 1232**.

ISONARCOTINE. Dérivés divers (*Liebermann*), **18, 415**; (*Bandow*), **18, 1176**.

— (Bromo-). Prépar. Propr., **18, 415**. — (Nitro-). Prépar. Propr., **18, 416**.

ISONICOTIANIQUE (Acide 3-BENZOYL-). Prépar. Propr. Sel de Cu, transformation en 3-benzoylpyridine, **18, 1336**.

ISONITRÉS (Corps). Réaction des corps isonitrés, **18, 307**. — Action sur la phénylcarbonimide, **18, 308**. —

Transformation des corps isonitrés, **18, 308**. — Transformation des corps nitrés normaux en dérivés isonitrés, **18, 309**.

ISONITROSÉS (Composés). Constantes d'affinité de certains composés isonitrosés, **17, 390**.

ISOPENTANE. Sa présence dans les pétroles américains, **18, 986**. — Sur les isothermes de l'isopentane, **18, 1069**.

ISOPHÉNYLACÉTIQUE (Acide). Format. Propr. Sels, monohydrobromure et dihydrobromure, **18, 996**.

— (Acide HEXAHYDRO-). Prépar. Propr. Amide, **18, 996**.

ISOPHTALIQUE (Acide 4-ACÉTYL-5-BROM-). Prépar. Propr. Ether diméthylrique, **18, 463**.

— (Acide α -BROMO- β -OXYPROPIO-5-BROM-). Lactone et son éther diméthylrique, produits de transformation, **18, 463**.

— (Acide 4-DICHLORACÉTO-5-BROM-). Prépar. Propr., **18, 461**.

— (Acide ÉTHYL-) ASYMÉTR. Prépar. Propr., **18, 463**.

— (Acide MÉTHYL-). Format. Propr. Ether méthylrique, **18, 847**.

— (Acide OXYPROPIOBROMO-). Lactone et son éther diméthylrique, **18, 463**.

— (Acide PROPIO-) ASYMÉTR. Prépar. Propr., **18, 463**.

— (Acide 4-TRICHLORACÉTO-5-BROM-). Prépar. Propr. Ether méthylrique, **18, 461**.

ISOPHTALOPHOSPHINIQUE (Acide MÉTHYL-). Prépar. Propr. Sel de Ag, doublement par la chaleur, **18, 768**.

ISOPIPÉCOLINE. L'isopipécoline de Ladenburg n'est qu'une pipécoline active, partiellement racémisée (*Markwald*), **18, 56**.

ISOPRÈNE. Constitution et synthèse, **18, 630, 631, 1028**. — Transformation en dipentène, **18, 631**.

ISOPROPYLENE (p-BROMOBENZÉNAZO-). Format. Propr. Perbromures, **18, 857, 962**.

ISOPROPYLPHÉNYLCÉTONE (BROM-). Prépar. Propr., **17, 78**. — Oxydat. par MnO_4K , action de l'aniline, **17, 79**.

ISOPULGÈNE. Oximes isomériques, semicarbazone, transformation en pulgène, schéma de structure, **18, 897**.

ISOQUINOLINE. Synthèse en partant de l'acétalamine, **18, 1172**.

— (3-BUTYL-). Prépar. Propr., **18, 1105**.

— (o-CHLORO-). Prépar. Propr., **18, 1172**.

— (1,3-CHLOROPROPYL-). Prépar. Propr. Chloroplatinate, chloraurate, **18, 151**.

— (1,3-ETHOXYPROPYL-). Propr. Picrate, chloroplatinate, **18, 151**.

- (3-ISOPROPYL-). Synthèse, propriétés chloroplatinate, **18**, 1104.
- (1.3-MÉTHOXYISOPROPYL-). Prépar., **18**, 1105.
- (1.3-MÉTHOXYPROPYL-). Prépar. Propr. Picrate, chloroplatinate, chloraurate, **18**, 151.
- (B. 1-MÉTHYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, sulfate, picrate, etc., **18**, 1172.
- (B.3-MÉTHYL-). Prépar. Propr. Picrate, **18**, 1172.
- (3. *m*-NITROPHÉNYL-1-CHLOR-). Prépar. Propr., **18**, 491.
- (α -PHÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 1172.
- (TÉTRAHYDRO-). Action de l'eau oxygénée, **18**, 1335.
- ISORHAMNÉTINE. Extraction, propriétés, composition, **18**, 510.
- ISORHAMNONIQUE (Acide). Prépar. Propr. Lactone, **18**, 203. — Transform. en acide xyloxyglutarique, en isorhamnose, **18**, 207.
- ISORHAMNOSE. Prépar. Propr. Phénylhydrazone, osazone, éthylmercaptop, **18**, 207. — Structure, **18**, 205.
- ISOROSINDONE. Prépar. Propr., **18**, 651.
- (ANILIDO-). Préparat., **18**, 652.
- (*ms*-ETHYL-). Prépar. Propr., **18**, 652.
- (MÉTHOXY-). Prépar. Propr., **18**, 652.
- (OXY-). Prépar. Propr., **18**, 652.
- ISOROSINDULINE. Prépar. Propr., **18**, 651. — Action de AzO^2H , **18**, 652. — Transform. de l'isorosinduline de Nielzki en naphthénosafraïne, **18**, 1223.
- (ANILIDO-). Prépar. Propr., **18**, 652.
- (*ms*-ETHYL-). Préparat., **18**, 652.
- (PHÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 651.
- ISOTHIO-URÉE (ALLYLPHÉNYL-). Réactions avec la chloracétamide, **18**, 1034.
- (BENZOYLDIETHYL-). Prépar. Propr., **18**, 447.
- (PALMITYLMÉTHYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 445.
- (PALMITYLPHÉNYLBENZYL-). Prépar. Propr. Désulfuration, **18**, 445.
- (STÉARYLPHÉNYLBENZYL-). Préparat. Propr. Désulfuration, **18**, 446.
- ISOTHUYACÉTONIQUE (Acide). Format. Propr. Semicarbazone, oxime, conversion en acide pimélique, **18**, 900. — Schéma de structure, **18**, 901.
- ISOTHUYONE [ou isotanacétone]. Prépar. Conversion en acide isothuyacétonique, réduction en thuyomenthone, **18**, 900. — Schéma de structure, **18**, 901.
- ISO-UNDÉCYLTHIOCARBONIMIDE. Prépar., **18**, 227.
- ISOVALÉRALDÉHYDE [ou valéral]. Voy. BUTANAL-4 (MÉTHYL-2-).
- ISOVALÉRIQUE (Acide) [ou isovalérique]. Voy. BUTANOIQUE-4 (MÉTHYL-2-).
- ISOVALÉRYLE (ACÉTYL-). For. **18**, 1136.
- ISOXAZOL (α -3-CAMPHYL-). Prépar., **18**, 1109.
- (α -DIPHÉNYLDIETHYL-). For. Propr., **18**, 350.
- ISOXAZOLINE. Structure de ce (Scholl), **18**, 1056. — Synth. dérivés de l'isoxazoline à par aldéhydes-cétones et des isox. cétones, **18**, 1055.
- ISOXAZOLONE. Nom donné par pour rappeler l'analogie avec zolone, **18**, 1014. — Pré. générales des isoxazolones (huth), **18**, 1015. — Recherches isoxazolones (Schiff et **1** **18**, 1050, 1272; (Glaisen), **1** **18**, 1101.
- (BENZOYL- γ -PHÉNYL-). Prépar. des isomères α et β , **18**, 110.
- (β -BENZYLIDÈNE- γ -MÉTHYL-). de la soude étendue, **18**, 110.
- (BROMOMÉTHYL-). Actions des **17**, 642.
- (β -CINNAMYLDIÈNE- γ -MÉTHYL-). Propr., **18**, 1100.
- (DIMÉTHYL-). Prépar. Propr. **18**, 1016.
- (β -FURFURYLDIÈNE- γ -MÉTHYL-). Propr., **18**, 1100.
- (IMIDO- β - γ -DIPHÉNYL-). C'est du benzoylphénylacétonitril 1147.
- (IMIDO- β -PHÉNYL- γ -MÉTHYL-). Propr., **18**, 1148.
- (β -ISONITROSO- γ -MÉTHYL-). Propr., **18**, 1100.
- (β -ISOPROPYLDIÈNE- γ -MÉTHYL-). Propr. Action de l'acide azot. chlorure de diazobenzène, **1**.
- (γ -MÉTHYL-). Prépar. Poids culaire, **18**, 1015. — Sels d'Ag, Am, de méthylamine, d'amine, d'aniline, de naphthyl éthers méthylque et **1** (Uhlenhuth), **18**, 1016. — hydrazone, o-anisylhydrazo tolylhydrazone, α -naphthylhyd etc. (Schiff et Viciani), **18**.
- Produits de condensation des aldéhydes et avec l'acétone et Betti), **18**, 1099.
- (γ -MÉTHYL- β -BENZYL-). Prépar. Sels, **18**, 1051.
- (γ -MÉTHYL- β -CHLOR-). Prépar., **18**, 1051.
- (MÉTHYLÉTHYL-). Prépar. Prop. de Ba, Ag, **18**, 1016.
- (β -*m*-NITROBENZYLIDÈNE- γ -MÉTHYL-). Prépar. Propr., **18**, 1100.
- (γ -PHÉNYL-). Prépar. Prop. de K, Ba, Sr, Ca, Ag, Cd, de

- amine, d'éthylamine, d'aniline, de phénylhydrazine, éthers méthylque et éthylique (*Uhlenhuth*), **18**, 1015.
 — Dérivés benzoylés (*Rabe*), **18**, 1101.
 — (PHÉNYLBENZYL-). Préparat. Propr. Sels de Ag, d'aniline, de toluidine, de phénylhydrazine, produit d'oxydation bimoléculaire, **18**, 998.
 — (β-PIPÉRONAL-γ-MÉTHYL-). Préparat. Propr., **18**, 1100.
 — (β-SALICYLIDÈNE-γ-MÉTHYL-). Préparat., **18**, 1100.
 ISOXAZOLONE-β-CARBONIQUE (Acide). Préparat. Propr. de l'éther éthylique, **18**, 1100.
 ISOXAZOLONOXIME-2 (MÉTHYL-1-ACÉTYL-3-). Format. Phénylhydrazone, **18**, 1054.
 — (MÉTHYL-1-DIOXIMIDÉTHYL-3-). Préparat., **18**, 1053.
 — (MÉTHYL-1-OXIMIDOACÉTYL-3-). Préparat. Propr., Phénylhydrazone, **18**, 1053.
 — Sel de Na, action de l'hydroxylamine, dérivés divers, **18**, 1054.
 — (MÉTHYL-1-OXIMIDÉTHYL-3-). Préparat., **18**, 1056. — Conversion par AzO^2 en dérivé isonitrosé ou trioxime, **18**, 1053.
 — (OXIMIDOMÉTHYL-1-OXIMIDOACÉTYL-3-). Préparat. Propr. Sel de Ag, hydrazone, **18**, 1055.
 — (PHÉNYL-1-OXIMIDOBENZYL-3-). Préparat. Propr. Action de AzO^2H , de HCl concentré, **18**, 1055.
 ITACONIQUE (Acide α-BENZYLIDÈNE-γ-DIPHÉNYL-). Préparat. Propr. Sel de Ca, **18**, 681.
 — (Acide α-DÉSTYLÈNE-γ-MÉTHYLPHÉNYL-). Préparat. Propr. Sel de pipéridine, **18**, 681.
 — (Acide α-ISOPROPYLÈNE-γ-MÉTHYLPHÉNYL-). Préparat. Propr., **18**, 681.
 — (Acide MÉTHYL-). Préparat. Propr. Structure, **18**, 218.

J

- JABORANDI. Les bases du jaborandi et leur séparation, **17**, 556. — Etude des feuilles de jaborandi, **18**, 1343.
 JAUNE DE DINITROFLUORESCÈNE. Préparat. Propr. Sel de sodium, éther éthylique, **17**, 416.

K

- KAINITE. Essais de production de composés isomorphes avec la kainite, **17**, 165.

- KOLA. Analyse de la noix de kola, **18**, 681.

L

- LACCASE. Intervention du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase (*Bertrand*), **17**, 578, 619, 753.
 LACTAMIDE. Préparation et hydrate de la diamide mixte acétique et acétyl-lactique, **17**, 55.
 — (DIACÉTYL-). Préparat. Propr. Combinaison avec le benzène, **17**, 56.
 LACTIQUE (Acide). Voy. PROPANOLIQUE (Acide).
 LACTONES. Préparat. Propr. d'une octolactone $C^8H^{14}O^2$ (*Gorboff*), **18**, 110; (*Reformatsky*), **18**, 111. — Lactone o-oxyaniloxalacétique, **18**, 990. — Lactone provenant de la condensation du pentanonedioate d'éthyle, **18**, 1152. — β-Lactone de l'acide diméthylmalique dissymétrique, **18**, 1199. — Isomérisme *cis* et *trans* des lactones (*Baeyer* et *Villiger*) **18**, 1199.
 LAINE. Composition du suint de laine, **18**, 598. — Quantité d'azote contenue dans le suint, **18**, 1024.
 LAIT. Sur le point de congélation du lait de vache (*Bordas* et *Génin*), **17**, 333; (*Winter*), **17**, 570, 772; (*Hamburger*), **17**, 640; (*Ponssot*), **17**, 673, 757; (*Béchamp*), **17**, 674. — Sur l'emploi de la cryoscopie dans l'analyse du lait; remarque sur une note de M. *Winter* (*Bordas* et *Génin*), **17**, 463; réponse de M. *Winter*, **17**, 570. — Cryoscopie du lait (*Ponssot*), **17**, 757, 840. — Sur le point de congélation du lait et quelques faits connexes. Réponse à diverses objections (*Winter*), **17**, 999, 1050. — Dosage de la matière grasse dans le lait (*Fresenius*), **18**, 904, 944. — Dosage de l'acide borique dans le lait, **18**, 674. — Teneur en nucléone des laits de vache, de femme et de chèvre, **18**, 942. — Sur le phosphore organique contenu dans les laits de vache et de femme, **18**, 943. — Analyse cryoscopique du lait (*Carlinfant*), **18**, 1237. — Analyse du lait d'ânesse, **18**, 1246.
 LAITIERS. Dosage de la silice dans les laitiers des hauts-fourneaux, **18**, 1197.
 LAITON. Analyse des laitons, **17**, 883.
 LANOPALMIQUE (Acide). Extraction, propriétés, sels, **18**, 599.

- LANTHANE. Séparation d'avec le cérium et le didyme, **18**, 327.
- LAPACHANE. Formation et constitution des isomères α et β , **18**, 173.
- LAPACHOL. Constitution du lapachol et de ses dérivés, **18**, 172.
- (ANHYDRODIHYDROXYHYDRO-). Format. Propr., **18**, 175.
- α -LAPACHONE (ACÉTOXY-). Format. Propr. Action de SO^4H^2 , **18**, 174.
- (HYDROXY-). Prépar. Propr., **18**, 174.
- β -LAPACHONE (HYDROXY-). Constitution, **18**, 175. — Formation en partant du lomatiol, **18**, 176.
- LAURIQUE (Acide Oxy-). Format. Dérivé benzoylé, **18**, 720.
- LAURONIQUE (Acide β -HYDROXY-). Format. Propr. Sel de cuivre, oxydation, constitution, **18**, 171.
- LÉCANORAL. Extraction, propriétés, **18**, 1020.
- LÉCITHINE. Son importance physiologique chez la plante, **18**, 809; sa production dans les germes, les feuilles, la fleur, **18**, 810.
- LÉPIDINE [ou γ -méthylquinoléine]. Action du tannin et de l'acide gallique sur la lépidine, **17**, 1046.
- (α -ÉTHOXY-). Action des iodures de méthyle et d'éthyle, **18**, 973.
- (α -MÉTHOXY-). Action des iodures de méthyle et d'éthyle, **18**, 973.
- LÉPONIQUE (Acide) Mode de formation, relations avec l'acide cincholépique, constitution, **18**, 1182. — Transposition en un acide hexahydrocinchoméronique, **18**, 1183.
- LÉPRARINE. Origine, propriétés, **18**, 1021.
- LEUCANILINE. Sur le prétendu tétrachlorhydrate de leucaniline de Miolati (*Rosenstiehl*), **17**, 98, 193.
- LEUCINIMIDE. Sa formation dans le dédoublement des composés albuminoïdes par l'ébullition avec les acides, **18**, 235.
- LEUCOMAINES. Sur les leucomaines de la matière cérébrale, **18**, 124.
- LÉVULIQUE (Acide) [ou *pentanone-3-oïque-5*]. Chaleur de formation de l'acide liquide et de l'anhydride, **17**, 542. — Condensation avec le benzile, **18**, 702.
- (Acide ANHYDROBENZYL-). Prépar. Propr. des isomères α et β , **18**, 702.
- (Acide δ -DIMÉTHYL-) [ou *méthyl-2-hexanone-3-oïque-6*]. Prépar. Propr. Sels de Ag, Za (*Conrad*), **18**, 834. — Modes de formation (*Tiemann* et *Semmler*), **18**, 903.
- LÉVULIQUE (Anhydride $\beta\delta$ -DIBROMO-). Prépar. Propr., **18**, 757.
- LÉVULOSE. Oxydation par MnO^4K , **17**, 104. — Densité et pouvoir réduc-
- teur des solutions de lévulose, **17**, 871.
- LIAISONS. Influence des liaisons le pouvoir rotatoire, **18**, 820.
- LICARHODOL. Prépar. Propr. δ rhodol dextrogyre, **17**, 5.
- Produits d'oxydation, **17**, 5.
- LICHENS. Présence de la chétine certains lichens (*Tanret*), **17**. — Contribution à la chimie chens (*Escombe*), **18**, 731. — Recherches sur les lichens (*Zop* 806, 1020. — Principes contenus dans les lichens (*Hesse*), **18**.
- LIPASE. Non-identité des lipases rigines différentes, **17**, 1050.
- LIQUÉFACTION. Liquéfaction de **17**, 643, 929.
- LIQUIDES. Solubilité réciproque liquides, **17**, 1003. — Dissoluides contenus dans des antiques (*Berthelot*), **17**, 10.
- LITHIUM. Combinaisons du g moniac et de la méthylamine les sels halogénés du lithium 543. — Spectre du lithium, **17**. — Action réciproque de la r des hydrates des sels halogénés lithium, **18**, 9.
- (BORATE DE). Prépar. Propr. leurs d'hydratation, de dissociation de combinaison, **17**, 585.
- (CARBURE DE). Prépar. Propriété, **17**, 260.
- (CHLORURE DE). Étude the des solutions de chlorure lithium, **17**, 1001.
- (IODURE DE). Hydrates de **18**, 1250.
- Lois. Sur la loi des constantes chimiques (*Tommasi*), **17**, 438. — de formation des chlorures et phénolcarboniques (*Anschütz* 647. — Loi de contraction dissolution du sucre dans (*Wohl*), **18**, 679. — Relation entre les lois de Mariotte, de Lussac, de Joule, etc., **18**. — Relation entre la loi des actives et la pression osm (*Jakowine*), **18**, 819. — Nernst sur les abaisssement solubilité, **18**, 820. — Et la loi des masses (*Taylor*), **17**, 1189.
- LOMATIOL. Extraction, **18**, 1. — Transformation en hydroxy chone, **18**, 176.
- LOPHINE. Étude thermique, **17**.
- LORENITE [ou acide *p*-iodo-quinoléine- α -sulfonique]. Prépar. Sels neutres et basiques de Ca, Ba, **18**, 1338.
- LORETINE [ou acide *m*-iodo-quinoléine- α -sulfonique]. Sels de Ca, Sr, Ba, Mg; transform

- eel de Na par une ébullition prolongée, avec l'eau, **18**, 1337.
- (MÉTHYL-). Prépar. Sels neutres et basiques de Na, K, Am, Ca, Ba, Sr, **18**, 1338.
- LUCRUM. Extraction et propriétés de ce nouvel élément (*Barrière*), **18**, 540, 541.
- LUMIÈRE. Etalon photométrique à l'acétylène (*Viollé*), **17**, 321. — Lumière jaune pour polarimètre, **17**, 584. — Action de la lumière sur l'oxydation des matières colorantes du sérum sanguin, **17**, 670. — Action de la lumière sur des mélanges de chlore et d'hydrogène (*Gautier et Hélier*), **17**, 719; observations sur cette communication (*Berthelot*), **17**, 720; réponse aux observations de M. Berthelot (*Gautier*), **17**, 721. — Méthode photométrique pour la détermination quantitative de la chaux et de l'acide sulfurique, **18**, 541. — Influence de la lumière sur la séparation du brome et de l'iode dans les bromures et les iodures organiques, **18**, 677. — Décomposition du gaz iodhydrique par la lumière, **18**, 824.
- LUPANINE. Historique des travaux antérieurs (*Schmidt*), **18**, 1116. — Extraction, propriétés, sels des lupanines droite, gauche et inactive (*Davis*), **18**, 1116, 1117. — Constitution et dédoublement en deux nouvelles bases (*Davis*), **18**, 1117; réclamation de priorité (*Soldaini*), **18**, 1117. — Résultats concordant avec ceux de Davis (*Gerhard*), **18**, 1118. — Alcaloïde dextrogyre et ses sels, alcaloïde inactif (*Soldaini*), **18**, 1233.
- LUPIN. Alcaloïdes des graines des diverses variétés de lupin (*Schmidt*), **18**, 1116; (*Davis*), **18**, 1117; (*Soldaini*), **18**, 1117, 1232; (*Berend*), **18**, 1117; (*Gerhard*), **18**, 1118.
- LUPINIDINE. Composition, sels (*Berend*), **18**, 1117; (*Gerhard*), **18**, 1118.
- LUPININE. Composition, sels, réactions (*Berend*), **18**, 1117; (*Gerhard*), **18**, 1118.
- LUTÉOCOBAULTIQUE (FLUOROBATE). Prépar. Composition, **18**, 537.
- (FLUORHYDRATE). Prépar. Propr., **18**, 536.
- (FLUOSILICATE). Préparat. Propr., **18**, 537.
- (FLUOTITANATE). Préparat. Composition, **18**, 537.
- (FLUOXYMOLYBDATE). Prépar. Propr., **18**, 537.
- (FLUOXYTUNGSTATE). Prépar. Propr., **18**, 537.
- (FLUOXYURANATE). Prépar. Propr., **18**, 537.
- (FLUOXYVANADATE). Prépar. Propr., Composition, **18**, 537.
- LUTÉOLINE. Iodhydrate, chlorhydrate, bromhydrate (*Perkin*), **18**, 294.
- (TETRAÉTHYL-). Format. Décomposition par la polasse alcoolique (*Herzig*), **18**, 984.
- LUTIDINE. Nouvelle lutidine retirée du goudron de houille, sels, oxydation par MnO^*K , constitution, **18**, 594.
- LYXONIQUE (Acide). Phénylhydrazide lyxonique, **18**, 110.
- M**
- MACLURINE (BENZÉNAZO-). Prépar. Propr. du dérivé triacétyl, **18**, 931.
- MAGNÉSIE. Son dosage volumétrique (*Lescœur*), **17**, 38. — Sa séparation des autres oxydes, **17**, 39. — Les combinaisons de l'acide phosphorique avec la magnésie (*Struve*), **18**, 1250.
- MAGNÉSIUM. Sels basiques de Mg, **17**, 964.
- (AZOTURE DE). Son action sur le méthanol, **18**, 645. — Son emploi comme agent de substitution (*Snape*), **18**, 1026.
- (CARBONATE ACIDE DE RB ET DE). Prépar. Propr., **18**, 616.
- (CHLORURE DE). Abaissement du point de congelat. de $MgCl^2.6H^2O$ par l'addition de substances étrangères, **18**, 948.
- (MÉTHYLATE DE). Prépar. Propr. Action du brome, **18**, 865.
- OXYMÉTHYLATE DE). Prépar. Propr. **18**, 645.
- PHOSPHATES DE). Les combinaisons de l'acide phosphorique avec MgO , **18**, 1250.
- PHOSPHATE DOUBLE DE RB ET DE). Composition. Propr., **18**, 616.
- MALACHITE. Présence de l'iode dans ce minéral, **18**, 829.
- MALÉINAMIQUE (Acide BENZYL-). Prépar. Dérivé bromé, **18**, 123.
- (Acide ETHYL-). Format. Propr. **18**, 122.
- Acide MÉTHYL-). Format. Propr. **18**, 122.
- MALÉINANILE (ANILIDOCHLORO-). Prépar. Propr., **18**, 748.
- (DICHLORO-). Transformation par PCl^3 en tétrachlorosuccinanile et dichlorure de dichloromaléinanile, action de l'aniline et de la méthylaniline sur le dichloromaléinanile, **18**, 748. — Action de l'aniline sur

- le dichlorure de dichloromaleinanile, **18**, 748; réduction de ce dichlorure, **18**, 749.
- (MÉTHYLANILIDOCHLORO-). Prépar. Propr., **18**, 748.
- MALÉINE-*p*-CRÉSYLIMIDE (ANILIDOCHLORO-). Prépar. Propr., **18**, 750.
- (DICHLORO-). Prépar. Propr. du dichlorure, **18**, 749. — Ethers diméthylque et diéthylque; action des alcools, de l'aniline, de la pipéridine sur le dichlorure; ses produits de réduction, **18**, 750.
- (PIPÉRIDOCHLORO-). Prépar. Propr., **18**, 750.
- MALÉINÉDIANILE. Prépar. Propr. Constitution, **18**, 748.
- MALÉINIMIDANILE (DICHLORO-). Prépar. Propr., **18**, 754.
- MALÉINIMIDE. Formation, **18**, 1078.
- (BENZYL-). Format. Propr., **18**, 123.
- (DICHLORO-). Action de PCl_5 , **18**, 753. — Prépar. Propr. de l'éther diphenylique et de son dichlorure, **18**, 753; action de l'aniline sur ce dichlorure, **18**, 754. — Formation, **18**, 1132.
- (PHÉNOXYBROMO-). Prépar. Propr. Dérivé argentique, combinaison avec le méthanol, **18**, 1157.
- (PHÉNOXYCHLORO-). Prépar. Propr. Combinaison avec le méthanol, **18**, 1158.
- MALÉINURÉIQUE (Acide). Prépar. Propr., **18**, 1078.
- MALÉIQUE (Acide BROMO-). Format. Propr. Sel de Ba, **18**, 1132.
- (Acide CHLORO-). Format. Propr. Sel de Ba, **18**, 1132.
- (Acide β -NAPHTYLAMINO-). Prépar. **18**, 1078.
- (Acide SULFHYDRYL-). Formation, **18**, 1140. — Dérivé benzylé, **18**, 1141.
- (Acide *o*-TOLYLAMINO-). Prépar. Propr., **18**, 1078.
- (Acide *p*-TOLYLAMINO-). Prépar. Propr., **18**, 1078.
- MALÉIQUE (Anhydride). Action sur la méthylamine, **18**, 121; — sur l'éthylamine, **18**, 122; — sur la benzylamine, **18**, 123; — sur l'urée et les amines primaires, **18**, 1077.
- MALIQUE (Acide) [ou *butanol-3-dioïque*]. Benzylimides de l'acide malique, racémisation du malate acide d'ammonium, **18**, 1070.
- (Acide- β -DIBENZOYL-). Prépar. Propr., **18**, 1202.
- (Acide) β -DIMÉTHYL- [ou *diméthyl-2-butanol-3-dioïque*]. Prépar. Propr., **18**, 833. — Prépar. Propr. de la lactone, **18**, 1199.
- MALONIQUE (Acide ACÉTONYLBENZYL-). Prépar. Propr. Sel de Ba, **18**, 740.
- (Acide BROMOPHTYL-). Prépar. **18**, 839.
- (Acide PHÉNYL-). Prépar. Di-dianilide, diphenylhydrazide 241.
- (Acide PHÉNYLALLYL-). Prépar. Sels, éther diéthylque, **18**, 1078.
- MALONYLE (CHLORURE DE). Action de la phénylhydrazine en solution, **18**, 976.
- MALTOSE. Sa rotation spécifique 936.
- MANGANÈSE. Intervention du Mn dans les oxydations provoquées par le peroxyde d'hydrogène (Bertrand), **17**, 578, 612 (de Reypaillade), **17**, 756. — des sels de Mn de faciliter les oxydations (Villiers), **17**, 612. Rôle du manganèse dans les oxydations (Livache), **17**. Séparation de Mn d'avec l'acétylène, **18**, 626. — Détermination du Mn dans les produits chimiques (Giorgis), **18**, 932. — Détermination du Mn (Longimilla), **18**, 952. — Dosage dans les fontes (Brearley), **18**, 1300.
- (BROMURE DE). Hydrates de **18**, 1250.
- (FERRICYANURE DE). Comp. **18**, 1196.
- (FERROCYANURE DE). Prépar. Sel double de Mn et K., **18**.
- (PEROXYDE DE). Réduction de permanganique par MnO^2 , **18**.
- MANGANIMOLYBDATES. Prépar. propriétés, **17**, 1033.
- MANNITE [ou *hexanehexol*]. Oxydation par MnO^2K , **17**, 104.
- MANNOSIDES (MÉTHYL-). Prépar. des deux isomères actifs et combinaison racémique, **18**.
- MÉLANGES. Sur les caractères qui distinguent les mélanges de la composition dans le cas d'un mélange de deux substances, **18**.
- Sur les constantes des mélanges de liquides, **18**.
- Courbes de solubilité et des de fusion des mélanges, **18**.
- Viscosité des mélanges de **18**, 978. — Abaissement du point de congélation de mélanges, **18**, 1186. — Détermination d'un mélange de corps non électrolytes dissout l'eau, **18**, 1187.
- MELON. Sels minéraux content le melon d'eau, **18**, 621.
- MENTHANE-1,8-DIOL. Voy. TER.
- MENTHANE-1,2,3-TRIOL [ou triméthane]. Produits de déshydratation par l'anhydride acétique, **18**, 1339.

MENTHÈNE. Prép. Propr. **18**, 280, 282. — Nitrosochlorure et ses dérivés, **18**, 280. — Action de la quinoléine sur le chlorhydrate de menthène, **18**, 722.

— (NITROSO-). Prép. Propr. Action de HCl, **18**, 280.

MENTHOCITRONELLAL. Prépar. Propr. Semicarbazone, **18**, 1111.

MENTHOCITRONELLOL. Prép. Constitut. **18**, 1111.

MENTHOGLYCOL [ou *menthane-4.5-diol*] Prép. Propr. de cet alcool cyclique (*Barbier et Leser*), **17**, 734. — Formation dans l'oxydation du menthomenthène (*Tollocsko*), **18**, 882. — Action de l'anhydride acétique (*Ginzberg*), **18**, 1339.

MENTHOL. Prépar. Propr. du menthol tertiaire (*Masson et Reyckler*), **18**, 282. — Prép. Propr. de menthols lévogyres dérivés des menthones droite et gauche ; leurs benzoates comparés à celui du menthol naturel, **18**, 924 ; préparation d'un menthol inactif (*Beckmann*), **18**, 925.

— (CARBONATE DE). Mode de préparation, propriétés, **18**, 1351.

MENTHOMENTHÈNE. Prép. Propr. Composition, oxydation par MnO^4K , **18**, 882.

MENTHONE. Condensation avec la semioxamazide : menthonesemioxamazone, **18**, 886. — Réduction par le sodium des menthones droite et gauche, **18**, 924. — Transformation de la menthone en dérivés du citronellal, **18**, 1110.

MENTHONÉNIQUE (Acide). Voy. DÉCYLÉNIQUE (Acide).

MENTHONITRILE. Saponification par l'éthylate de sodium, constitution, **18**, 1110. — Formation de deux bases par réduction du menthoni-trile au moyen du sodium, **18**, 1111.

MENTHONOXIME. Transformation en pernitrosomenthone par l'azotite de sodium en pres. d'acide acétique (*Rimini*), **18**, 976. — Action de la potasse concentrée (*Wallach*), **18**, 1110.

MENTHONYLAMINE [ou décylénamine, ou menthylamine aliphatique]. Format. Constitution, **18**, 1111.

— (OXYHYDRO-) [ou oxydécylamine]. Format. Constitution, transformat. par $AzOH$ en 2.6-diméthyl-octane-diol-2.8, **18**, 1111.

MERCAPTIDES. Action des mercaptides sur les iodures alcooliques, **18**, 831 ; — sur les quinones, **18**, 983.

MERCURE. Dosage volumétrique (*Lescaeur*), **17**, 706. — Mercure mis en contact avec le fluor liquide, **17**, 934. — Poids atomique du mercure

déterminé par la méthode électrolytique, **18**, 180. — Transformations réciproques des sels mercuriels et mercuriques, **18**, 534, 693. — Variation d'énergie libre dans la formation des combinaisons insolubles du mercure, **18**, 692. — Viscosité de la vapeur de mercure, **18**, 984. — Combinaisons des sels de mercure avec l'hydrazine, **18**, 1220. — Détermination quantitative des sels de mercure, **18**, 1252.

— (AZOTITES DE). Prép. Prop. Composit., **18**, 949. — Etude cristallographique de l'azotite mercuriel monohydraté, **18**, 950.

— (CHLORURES DE). Action du chromate de strontium sur le chlorure mercuriel, **17**, 471, 473.

— (HYPOAZOTITE DE). Prép. Prop. Composition de l'hypoazotite mercuriel, **18**, 950 ; nouveau mode de préparat., **18**, 1195.

MERCURE-DIPHÉNYLE. Action du chloroiodure de phényle, **18**, 552, 703 ; — des oxydes d'azote, **18**, 715.

MERCURE-PHÉNYLE. Prép. Propr. de de l'azotate et de l'hydrate, **18**, 715.

MÉROQUINÈNE. Transformation par l'acide arsénique en oxydihydroméroquinène, dérivé Az-éthylé de l'éther éthylique du méroquinène, **18**, 1184.

MÉSITYLE (Oxyde de). Action de l'hydroxylamine, **18**, 644, 682.

MÉSITYLÈNE. Action du chlorure d'éthylalyle en pres. de $AlCl^3$ (*Bouveault*), **17**, 371. — Nitration, **18**, 98. — Mésitylène synthétique (*V. Meyer et Molz*), **18**, 447, 646. — Transposition moléculaire subie par le mésitylène synthétique sous l'influence de $AlCl^3$ (*Lucas*), **18**, 551. — Sur les prétendues migrations dans la série mésitylénique (*V. Meyer et Molz*), **18**, 1325.

— (CHLORACÉTYL-). Prép. Propr., **17**, 570.

— (DIBUTYRYL-). Prépar. Propr., **18**, 1324.

— (DIISOBUTYRYL-). Prép. Propr., **18**, 1324.

— (DINITRO-). Prép. Propr., **18**, 98, 127.

— (DINANTHYL-). Prép. Propr., **18**, 1324.

— (DIPROPIONYL-). Prép. Propr. **18**, 1324.

— (DIVALÉRYL-). Prépar. Propr., **18**, 1324.

— (PHOSPHINO-). Prép. Propr. **18**, 767.

MÉSITYLPENTADÉCYLCÉTONE [ou palmitomésitone]. Prép. Propr. **18**, 350.

MÉSITYLPHOSPHINEUX (Acide). Propr. Sels, **18**, 767.

MÉSITYLPHOSPHINIQUE (Acide). Propr. Sels, conversion en phosphinomési-

- tylène, **18**, 767. — Oxydation par MnO^4K , **18**, 768.
- MÉSOTARTRIQUE (Acide). Nouveau mode de préparation de l'acide et de ses imides substituées, **18**, 1071.
- MÉTALLURGIE. Progrès de l'électro-metallurgie du cuivre aux Etats-Unis, **18**, 830. — Détermination du Mn et du Cr dans les produits sidérurgiques, **18**, 952. — Distribution des impuretés dans le cuivre fondu, **18**, 985.
- MÉTAPHOSPHORIQUE (Acide). Etude de son hydratation, **17**, 434.
- MÉTAUX. Dosage volumétrique des métaux (*Lescœur*), **17**, 26, 30, 33, 41, 49, 119, 126, 132, 140, 706. — Déplacement réciproque des métaux (*Senderens*), **17**, 271; remarques sur cette note (*Tommasi*), **17**, 440. — Analyse d'aiguilles métalliques trouvées dans les fouilles d'Abydos (*Friedel*), **17**, 1012. — Outils et armes de l'âge du cuivre pur en Egypte (*Berthelot*), **17**, 1052. — Dissolution et diffusion de certains métaux dans le mercure, **18**, 525. — Composés colloïdaux des métaux rares, **18**, 539. — Séparation de certains métaux au moyen du gaz chlorhydrique, **18**, 624. — Méthode pour déterminer quelques métaux au moyen du sulfate d'hydrazine, **18**, 953. — Méthode rapide de séparation qualitative des métaux précipitant par les sulfures alcalins, **18**, 1196.
- MÉTÉORITES. Analyse de la météorite de Miguei (Russie), **18**, 542.
- MÉTHANAL [ou formaldéhyde]. Action du chlore et du brome (*Brochet*), **17**, 221. — Applications du méthanal pour la désinfection des locaux contaminés (*Trillat*), **17**, 256. — Chaleur de formation du méthanal dissous et gazeux (*Delépine*), **17**, 541. — Action de l'oxygène sur les solutions de méthanal (*Delépine*), **17**, 740, 938. — Dosage de petites quantités de méthanal (*Nieloux*), **17**, 839. — Etude thermochimique du méthanal (*Delépine*), **17**, 849; — de l'action du méthanal sur la potasse, **17**, 852. — Action sur l'acide tartrique en prés. de HCl, **18**, 26. — Action sur l'urée, **18**, 447. — Propriétés réductrices et nouveau procédé du dosage du méthanal (*Grützner*), **18**, 547. — Nouvelles méthodes de dosage du méthanal (*Romijn*), **18**, 602, 864.
- MÉTHANE (o-AMINOPHÉNYLDITHIÉNYL-) Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate dérivé acétylé, **18**, 1260.
- (m-AMINOPHÉNYLDITHIÉNYL-) Prépr.
- Propr. Chlorhydrate chloroplatinate dérivé acétylé, **18**, 1260.
- (p-AMINOPHÉNYLDITHIÉNYL-) Chlorhydrate, dérivé acétylé, **1260**.
- (BROMODIPHÉNYL-) Action sur le dium sur un mélange de bromophénylméthane et de chlorobenzyle, **17**, 479.
- (BROMONITRO-) Prépr. Propr.
- (BROMOPHÉNYLISONITRO-) Prépr. **18**, 308.
- (BROMOPHÉNYLNITRO-) Prépr. **18**, 308.
- (DIBROMONITRO-) Prépr. Propr. **28**.
- (DIHODODITHIÉNYLPHÉNYL-) Prépr. **18**, 1260.
- (DINITROPHÉNYLDIACÉTYL-) Prépr., **17**, 808.
- (DIPHÉNYL-) Préparation par la réaction de l'éther chlorométhylé sur le benzène en prés. de **17**, 914.
- (DIPHÉNYLNITRO-) Modification instable et instable, **18**, 127.
- (DITHIÉNYLPHÉNYL-) Prépr. **1260**.
- (DITHIÉNYL-m-TOLYL-) Prépr. **18**, 1261.
- (GUANAZYL-) Formation, **18**.
- (NITROPHÉNYLNITRO-) Prépr. des trois isomères, **17**, 1043.
- (PHÉNYLISONITRO-) Propr. Sol. réduction, **18**, 307.
- (PHÉNYLISOPROPYLNITRO-) Modification instable, **18**, 127.
- (PHÉNYLNITRO-) Constitution, **1042**.
- (TÉTRAÉTHYLDIAMINODIHYDROXYL-) Prépr. Propr. Sulfate, benzoylé, **18**, 52.
- (TÉTRAMÉTHYLDIAMINODIHYDROXYL-) Prépr. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, sulfate, dérivé benzoylé, **18**, 51. — Anhydride son chlorhydrate, **18**, 52.
- (TÉTRAMÉTHYLTÉTRAMINODIPHÉNYL-) Prépr. Propr. Constitution, action en tétraméthyldiaminoéthylacridine, **18**, 54.
- (TÉTRAPHÉNYL-) Form. **18**, 1259.
- (TRIBROMONITRO-) [ou bromopropyl] Prépr. Propr., **18**, 757.
- (TRITHIÉNYL-) Prépr. Propr. **1261**.
- (XYLYLNITRO-) Nitration, **18**. — Modifications stables et instables, **18**, 126.
- MÉTHANE-o-CARBONIQUE (Acide LYLPHÉNYL-) Modes de préparation, **17**, 972. — Action de **17**, 973. — Transformat. du Ba en diéthylphénylméthane, **974**. — Action de SO^4H^2 , **17**.

- (Acide *p*-TOLYLDIPHÉNYL-). Prépr. Propr. Transformat. par la baryte anhydre en *p*-tolylidiphénylméthane, 47, 978. — L'acide préparé par Gresly est en réalité l'acide triphénylméthane-*o*-carbonique (*Guyot*), 47, 979. — Sel de Ba, 47, 980.
- MÉTHANETRISULFONIQUE (Acide AMINO-PHÉNYLDITHIÉNYL-). Sels de baryum des isomères *o*, *m*, *p*, 48, 1260.
- (Acide *m*-NITROPHÉNYLDITHIÉNYL-) Sels de Ba, Cu, 48, 1260.
- (Acide PHÉNYLDITHIÉNYL-). Sels de Ba, Ca, 48, 1260.
- MÉTHANOL [ou carbinol]. Rectification industrielle de l'alcool méthylique (*Barillot*), 47, 635. — Dosage de petites quantités de méthanol (*Niclot*), 47, 839. — Action sur l'azoture de magnésium, 48, 645. — Dissociation du méthanol (*Carrara*), 48, 1198. — Pour les dérivés de substitution Voy. CARBINOL.
- MÉTHAZONIQUE (Acide). Mode de formation, sel de K, 48, 345.
- (Acide DICYANO-). Prépr. Propr. Action de la benzylamine, de l'eau bouillante, 48, 343.
- MÉTHÉNYLPHÉNYLAMIDE-*p*-TOLYLIMIDINE. Non-existence de deux stéréoisomères, 48, 1094.
- MÉTHÉNYL-*p*-TOLYLAMIDEPHÉNYLIMIDINE. Non-existence de deux stéréoisomères, 48, 1094.
- MÉTHYLAMIDE (BENZÉNAZOHYDROXY-). Prépr. Propr. Combinaison culvrique dérivé *p*-nitré, 48, 1315.
- (*p*-NITROBENZÉNAZOMÉTHOXY-). Prépr. Propr., 48, 1315.
- (PHÉNYLÉTHANE-). Prépr. Propr. Dérivé *p*-nitré, 47, 732.
- (PHÉNYLPROPANE-). Prépr. Dérivé *p*-nitré, 47, 732.
- (SULFO- β -NAPHTALÈNE-). Préparat. Propr., 47, 1043.
- MÉTHYLAMINE. Combinaisons avec les sels haloïdes du lithium, 47, 543. — Combinaisons avec le chlorure d'argent, 47, 726. — Action sur le fumarate d'éthyle, 48, 120; — sur l'anhydride maléique, 48, 121.
- (DIALLYL-). Prépr. Propr., 48, 837.
- MÉTHYLANISYLCÉTONE. Prépar. Propr. 47, 514.
- (*p*-CHLORO-). Prépr. Prépr. 1080.
- MÉTHYLATION. Propriétés méthylantes des nitrosamines, 48, 851. — Méthylation par le diazométhane, 48, 851. — Méthylation de l'hydrotropidine, 48, 1178.
- MÉTHYL-*p*-BROMANISYLCÉTONE (CHLORO-*i*). Prépr. Propr., 48, 1080.
- MÉTHYLCARBONIMIDE [ou isocyanate de méthyle]. Format. Action de la phénylhydrazine, de l'aniline, de la *p*-bromaniline, du gaz ammoniac, etc., 48, 851.
- MÉTHYL-*p*-CYNAMYLCÉTONE. Prépr. Propr., 47, 910.
- MÉTHYL- β -DIPHÉNYLÉTHYLCÉTONE. Prépr. Propr., oxime, semicarbazone, 48, 1143.
- MÉTHYLE (*m*-AMINO-*p*-OXYBENZOATE DE). Prépr. Propr. Condensat. avec le nitrosobenzène, 48, 970.
- (6-AMINOVÉRATRATE DE). Prépar. Propr., 48, 465.
- (BENZÉNAZO-*p*-OXYBENZOATE DE). Prépr. Propr., 48, 970.
- (γ -BROMODIMÉTHYLACÉTYLACÉTATE DE). Prépr. Propr., 48, 833. — Action du sodomalonate de méthyle, 48, 834.
- (*m*-BROMOPHÉNYLCARBAMATE DE). Prépr. Propr., 48, 1076.
- (BROMOVÉRATRATE DE). Prépr. Propr., de trois isomères, 48, 464.
- (CHLOROBROMOBUTANAL-1-OATE-4 DE). Prépr. Propr. de l'oxime, 48, 1132.
- (DIBENZOYLTRATRATE DE). Prépr. Propr. Pou. rotatoire, 48, 424.
- (DIMÉTHYLCYANACÉTATE DE). Prépr. Propr., 48, 214.
- (DIMÉTHYLCYANIMIDOACÉTATE DE). Prépr. Propr., 48, 214.
- (DITOLUYLTRATRATE DE). Pou. rotat. des isomères *o*, *m*, *p*, 48, 70, 425.
- (ÉTHYLÈNEDICARBAMATE DE). Prépr. Propr., 48, 1076.
- (IODURE DE). — Fixation de CH³I sur la méthylquinaldone, 48, 972. — Action sur l' α -éthoxyquinoléine, sur l' α -éthoxylépidine, sur l' α -méthoxylépidine, 48, 973; — sur l' α -phényl- γ -méthoxyquinoléine, 48, 974.
- (MÉTHOXYACÉTYLDIMÉTHYLACÉTATE DE). Prépr. Propr. Action de l'acétate de potassium, 48, 833.
- (*m*-NITRO-*p*-OXYBENZOATE DE). Prépr. Propr. Condensation avec le nitrosobenzène, 48, 970.
- (*o*-NITROPHÉNYLCARBAMATE DE). Prépr. Propr., 48, 1076.
- (*m*-NITROPHÉNYLCARBAMATE DE). Prépr. Propr., 48, 1076.
- (OXALATE DE). Emploi dans les mesures cryoscopiques, 48, 945.
- (OXYACÉTYLDIMÉTHYLACÉTATE DE). Prépr. Propr. de l'acétate, 48, 833.
- (PENTADÉCYLCARBAMATE DE). Prépr. Propr. Conversion en pentadécylamine, 48, 836.
- (PHÉNYLCARBAMATE DE). Format. Propr., 48, 1076.
- (PROPARGYLPENTACARBONATE DE). Préparat. Saponification, 48, 115.
- (TRINITROPHÉNYLSALICYLATE DE). Prépr. Propr., 48, 964.
- (TRIPHÉNYLACRYLATE DE). Format. Propr., 48, 368.

— (TRIPHÉNYLDIOXAZINÉDÉCARBONATE DE). Propriétés, **18**, 971.

MÉTHYLÉTHYLÉTONE. Action du cyanacétate d'éthyle en prés. d'ammoniaque, **18**, 955. — Combinaison de sa phénylhydrazone avec la phénylcarbonamide; phénylsemicarbazide et phénylthiosemicarbazide, **18**, 962.

MÉTHYLISOPROPYLÉTONE. Condensat. avec l'aldéhyde anisique, **18**, 741.

— (ANISAL-). Condensat. avec le sodomalonate d'éthyle en prés. d'éther absolu, **18**, 741.

MÉTHYL- β -NAPHTYLÉTONE. Rectification du point de fusion, **17**, 313.

MÉTHYLPENTAMÉTHYLPHÉNYLÉTONE (Bromo-). Prépar. Propr., **18**, 1082.

— (Chloro-). Prépar. Propr., **18**, 709, 711.

MÉTHYLPENTAMÉTHYLPHÉNYLÉTONE (Chloro-). Prépar. Propr., **18**, 1081.

MÉTHYLPHÉNYLÉTONE (Bromo-). Prépar. Propr., **17**, 69.

MÉTHYLSEUDOCUMYLÉTONE (Bromo-). Prépar. Propr., **18**, 1082.

— (Chloro-). Prépar. Propr., **18**, 1081.

MÉTHYLTHIOCARBONIMIDE [ou isothiocyanate de méthyle, ou méthylsénévol]. Action sur l'acide méthylantranilique, **18**, 891.

MÉTHYL-*p*-TOLYLÉTONE. Action du brome, **17**, 908; **18**, 709. — Mode de préparation avantageux, **17**, 908.

— (ω -Bromo-). Prépar. Propr., (Vorley), **17**, 909; (Kunckell), **18**, 709, 117, 1081.

— (ω -Chloro-). Prépar. Propr., **18**, 709, 711.

— (ω -Dibromo-). Prépar. Propr., **17**, 909.

— (Furfurylidène-). Prépar. Propr., **18**, 351.

— (Furfurylidénedi-). Propriétés, **18**, 352.

MÉTHYL-*o*-XYLYLÉTONE (Chloro-). Prépar. Propr., **18**, 1081.

MÉTHYL-*m*-XYLYLÉTONE. Prépar. Propr., **17**, 910.

— (Chloro-). Prépar. Propr., **18**, 709, 711.

MÉTHYL-*p*-XYLYLÉTONE (Chloro-). Prépar. Propr., **18**, 709, 711.

MICROORGANISMES. Le botrytis cinerea provoque la casse du vin (Laborde), **17**, 960. — Nouveau bacille produisant de l'acide butyrique aux dépens de la glycérine (Emmerling), **18**, 655. — Putréfaction des matières albuminoïdes provoquées par le proteus vulgaris et par le staphylocoque pyogène doré, **18**, 656, 816. — Fermentation butylique provoquée par le bacillus butylicus, le granulobacter saccharobutylicum, le granulobacter butylicum, (Em-

merling), **18**, 938. — décomposant les solutions trates, **18**, 939. — Vies sans bactéries dans le tube **18**, 1245. — Sur la décomposition de l'élastine par des microbes anaérobies, **18**, 1. Maladie de la vigne provoquée le botrytis cinerea (Brisi), **17**.

MIGRATIONS ATOMIQUES. Voy. POSITIONS.

MINÉRAUX. Méthode d'analyse des minerais de fer (Auzi), **676**. — Existence de quelques minerais rares dans les minerais communs, **18**, 934. — Détermination du phosphore insoluble des minerais de fer, **18**, 1196.

termination du plomb dans les minerais de plomb, **18**, 1197.

MINÉRAUX. Éléments constituants monazite (Schützenberger), **17**, 158, 461; (Dre), **18**, 327. — Recherches sur les sables monazitiques (Urban), **17**, 724. — Production de composés isomorphes avec la kainite et d'un isomorphe avec la tachyhydrite. — Production des chlorures de potassium et de sodium, **17**, 167. — Non-dissociation d'un chlorure ou d'un double hydrate de sodium magnésium, **17**, 169. — Préparation artificielle de la northupite gaylussite et de la piresonite. — Synthèse de la wolframite au four électrique, **18**, 75.

Minéraux du « Su Pouru » (Sas), **18**, 1130. — Heulandite de Pula (Sarlat), **18**. — Nature des gaz qui se dégagent des minéraux du Caucase pendant le séchage, **18**, 1249.

les tourmalines de l'île d'Elbe, **18**, 1359.

MINIUM. Dissociation de cet oxyde, **17**, 791. — Variations de densité du minium, **18**, 953.

MOISSISSURES. Fermentation produite par le mucor racemosus, **18**, 734. — Gazon mycélien produisant la phosphorescence, **18**, 1241. — Voy. aussi MOISSISSURES.

MOLYBDÈNE. Préparation du molybdène pur (Guichard), **17**, 8. — Dosage volumétrique (Friedrich), **18**, 675, 1300. — Dosage par la méthode iodométrique (Gooch), **1300**.

MOLYBDIQUE (Anhydride). Préparation par l'hydrogène, **17**, 740, 82.

MONAZITE. Terres rares contenues dans les sables monazitiques (Schützenberger), **18**, 938. —

- ger et Boudouard*), **17**, 158, 461. — Recherches sur les sables monazités (*Urbain et Budischovsky*), **17**, 724. — Éléments constitutifs de la monazite (*Drossbach*), **18**, 327.
- MORPHINE**. Sa séparation de la codéine, **17**, 464. — Son dosage dans l'opium et les préparations opiacées, **17**, 578. — Action des mélanges de sels ferriques et de ferricyanure de potassium sur la morphine, **18**, 64. — Recherches sur le méthylhydrate de morphine [hydrate de méthylmorphinium], **18**, 723. — Electrolyse de la morphine, **18**, 1112.
- MORPHOLINE** (AZ-BENZYL-). Format. Propr. Bromhydrate, chlorhydrate, chloroplatinate, etc. **18**, 140. — (HYDRATE DE). La diéthanolamine est un hydrate de morpholine (*Knorr*), **18**, 958.
- MUCOBROMIQUE** (Acide). Voy. BUTÈNE-2-AL-1-OIQUE-4 (Acide DIBROMO-2-3).
- MUCOCHLORIQUE** (Acide) Voy. BUTÈNE-2-AL-1-OIQUE-4 (Acide DICHLORO-2-3).
- MYRICÉTINE**. Son extraction du sumac de Sicile, **18**, 510. — Dérivé hexacétylé, dédoublement par les alcalis, **18**, 511.

N

- NAPHTALÈNE**. Action du chlorure d'éthylalxyle en prés. de $AlCl_3$, **17**, 300. — Cétones dérivées du naphtalène, **17**, 313. — (AMINODIOXY-). Prépar. Acétylation, oxydation, **18**, 1001. — (α -DICHLOROTRICÉTOHYDRO-). Prépar. Prop., Réduction par $SnCl^2$, action de l'o-phénylènediamine, **18**, 779. — (2-7-DIOXY-). Transformation du dérivé mononitrosé en β -naphtol-dioixime, puis en β -naphtolfurazane, **18**, 1000. — (β -PHÉNYL-). Prépar. Prop., Oxydation, **18**, 1000. — (TÉTRABROMURE DE). Prépar. Prop., Réactions, **18**, 960. — (TÉTRACÉTYLAMINODIOXY-). Prépar. Prop., **18**, 1001. — (1-2-3-TRIOXY-) [ou naphtopyrogallol]. Prépar. Prop. dérivé triacétylé, **18**, 779.
- NAPHTALÈNE-7-CARBONIQUE** (Acide 3-5-DIBROMO-3-CHLORO-1-2-4-TRICÉTOHYDRO-). Prépar. Prop., **18**, 461. — (Acide 3-5-DIBROMO-3-4-DICHLORO-1-2-DICÉTOHYDRO-). Prépar. Prop., Réduction, **18**, 462.
- β -NAPHTALÈNESULFONIQUE** (Acide). Prépar. Prop. de la méthylamide et de la diméthylamide, **17**, 1043.

- NAPHTAZINE**. Constitution des naphazines, **18**, 43. — (o-AMINO-) SYMÉTR. Prépar. Prop. Constitution, **18**, 45.
- NAPHTÉ**. Voy. PÉTROLES.
- β -NAPHTÉNYLHYDRAZIDINE**. Préparat. Prop. Picrate, **18**, 1224. — (BENZYLIDÈNE-). Préparat. Prop. Picrate, dérivé annamylidénique, transformation en naphtoylhydrazide, **18**, 1224. — (DIMÉTHYLÈNE-). Prépar. Prop., **18**, 1224.
- NAPHTOCÉTOCOUMARANE**. Prépar. Prop. Condensat. avec l'aldéhyde prolocatéchique, avec le pipéronal, **18**, 1090.
- NAPHTOFURFURANE**. Prépar. Prop. des isomères α et β , **18**, 1073.
- β -NAPHTOHYDROQUINONE** (β -AMINO-). Prépar. Prop., **18**, 778. — Chlorhydrate, dérivés diacétylé et triacétylé, action du chlore, **18**, 779. — (AZIMIDO-). Prépar. Chlorhydrate, **18**, 781. — ($\alpha\beta$ -DIAMINO-). Prépar. Prop. Chlorhydrate, **18**, 780.
- NAPHTOIQUE** (Acide 1.4-MÉTHOXY-). Prépar. Prop., **17**, 308. — (Acide 2.1-MÉTHOXY-). Prépar. Prop., **17**, 311.
- α -NAPHTOIQUE** (Aldéhyde). Prépar. Prop. Picrate, **17**, 308. — Hydrazone, **17**, 304. — Condensation avec l'anhydride acétique en prés. d'acétate de sodium, avec l'anhydride propionique en prés. de propionate de sodium, **17**, 813. — (Aldéhyde 1.4-ÉTHOXY-). Préparat. Prop. Hydrazone, **17**, 812. — Condensation avec l'anhydride propionique en prés. de propionate de sodium, **17**, 815. — (Aldéhyde 1.4-MÉTHOXY-). Prépar. Prop. Hydrazone, **17**, 307. — Oxydation par MnO^+K , **17**, 308. — Condensation avec l'anhydride acétique en prés. d'acétate de sodium, avec l'anhydride propionique en prés. de propionate de sodium, **17**, 814.
- β -NAPHTOIQUE** (Aldéhyde). Format. Prop., **17**, 305. — Condensation avec l'anhydride acétique en prés. d'acétate de sodium, **17**, 815. — (Aldéhyde 2.1-MÉTHOXY-). Prépar. Prop. Hydrazone, **17**, 310. — Oxydation par MnO^+K , **17**, 311.
- α -NAPHTOL**. Recherche de l' α -naphtol dans le β -naphtol, **17**, 547. — Dérivé sulfuré de l' α -naphtol, **18**, 360. — (2.1-ACÉTOACÉTYL-). Prépar. Prop. Bromuration, **18**, 1090. — (ACÉTYL-). Prépar. Bromuration, **18**, 1090. — (p -ACÉTYLAMINO-) [ou improprement naphtacéto]. Préparat. Prop., **18**,

567. — Matières colorantes azoïques qui en dérivent, **18**, 568. — Dérivé nitrosé, **18**, 569.
- (BENZOYLACÉTYL-). Prépar. Propr., **18**, 1090.
- (BENZYLAMINO-). Prépar. Propr., **18**, 569.
- (BUTYRYLAMINO-). Prépar. Propr., **18**, 569.
- (CHLORACÉTYL-). Format., **18**, 1090.
- (MÉTHYL-). Action du chlorure d'éthylalyle en prés. de AlCl_3 , **17**, 305.
- (2-PHÉNYL-3-HYDROXY-1-). Format. Propr. Dérivé diacétylé, oxydation à l'air, **18**, 999. — Oxydat. par FeCl_3 , **18**, 1000.
- (VALÉRYLAMINO-). Prépar. Propr., **18**, 569.
- β -NAPHTOL. Action sur la phénylméthylpyrazolone, **17**, 314. — Réaction permettant de distinguer facilement le β -naphtol de l' α -naphtol, **17**, 546.
- (1,2-DIAMINO-). Prépar. Chlorhydrate, dérivé triacétylé, **18**, 1001.
- (DINITRODINITROSO-). Form. Propr., **18**, 1000.
- (MÉTHYL-). Action du chlorure d'éthylalyle en prés. de AlCl_3 , **17**, 309.
- (1-NITROSO-). Réduction par la phénylhydrazine, **18**, 239.
- (TRINITRODINITROSO-). Formation. Propr., **18**, 1000.
- β -NAPHTOLDIOXIME. Prépar. Propr. Conversion en β -naphtofurazane, action de AzO^2H , **18**, 1000. — Réduction par $\text{Sn} + \text{HCl}$, **18**, 1001.
- β -NAPHTOLFURAZANE. Format. Dérivé acétylé et sa nitration, **18**, 1000.
- (TRINITRO-). Formation, constitution, **18**, 1000.
- α -NAPHTOLSULFONIQUES (Acides). Règles de formation des matières colorantes azoïques dérivées des acides 1-naphtol-5-sulfonique et 1-naphtol-3-sulfonique (*Gattermann et Schulze*), **18**, 719. — Sels de zinc des acides α -naphtolsulfoniques (1.2), (1.3), (1.4), (1.5), (1.7) (*Friedlaender et Taussig*), **18**, 1079.
- β -NAPHTOLSULFONIQUE-2.6 (Acide). Action de l'acide hypoazotique, **18**, 705.
- NAPHTOPHÉNAZINE. Réduction en solution acide, **18**, 478. — Action de l'iode de méthyle, **18**, 855.
- (AZIMIDO-). Prépar. Propr., **18**, 781.
- (α -CHLORO- β -OXY-). [ou α -chloro-naphteurhodol]. Prépar. Propr. Sel de Na, chlorhydrate, azotate, oxydat. par AzO^2H , **18**, 780.
- (α -DICHLORO- β -CÉTO-). Prépar. Propr. Réduction par SnCl_2 , **18**, 780.
- (PHÉNYLHYDROXY-). Prépar. Ps Sels de Na, Ag, dérivé acétylé, 999.
- NAPHTOPHÉNAZINECARBONIQUE (DIBROMO-). Format. Propr., **18**.
- NAPHTOPHÉNAZONIUM. Formation, pure double de fer et de naphthazonium, **18**, 394. — Transposition de la rosinduline en sel naphthophténazonium, **18**, 394.
- Modification isomérique, **18**.
- (CHLORO-). Préparat. Propr. constitution, **18**, 1273. — Sa version en rosindulines, **18**.
- (MS-MÉTHYL-). Chlorure, azochrome, sels de platine et **18**, 855. — Action de l'ammoniacale sur le chlorure, **18**.
- (PHÉNYL-). Chlorure double phénylnaphtophténazonium et **18**, 394, 856. — Azotate, chlorplatinate, bichromate, **18**, 856.
- NAPHTOPHÉNOXAFRANINE. Transposition de l'isurosinduline de Nietzki naphthophténosafuranine, propriété chlorhydrate, **18**, 1223.
- β -NAPHTOQUINOLÉNECARBONIQUE DE CITRONELLAL-). Préparat. Ps **18**, 1111.
- α -NAPHTOQUINONE. Produit d'add avec le pyrogallol, **18**, 1089.
- (ISOPROPYLFURFURANE-). Ps Propr., **18**, 171.
- (2-OXY-). Condensation avec diazoïques, **18**, 1270.
- (2-PHÉNYL-3-HYDROXY-). Prépar. Propr. Sel de Ag, éther méthylacétate, phénylhydrazone, oxime, **18**, 999.
- β -NAPHTOQUINONE. Action sur hydrazines aromatiques, **18**.
- (AZIMIDO-). Préparat. Propr. Réaction par SnCl_2 , action de l'opiplediamine, **18**, 781.
- (ISOPROPYL-). Prépar. Propr. Réactions, **18**, 175.
- (NITRO-). Transformation en dérivés indéniques, **18**, 791.
- (7-OXY-). Prépar. Propr., **18**.
- NAPHTOQUINONE-7-CARBONIQUE (3,5-DIBROMO-). Prépar. Propr., 459. — Action du chlore, **18**.
- Dédoublément par la soude, 463.
- (Acide 3,5-DIBROMODIHYDRO-). Propr. Dérivé diacétylé, **18**.
- (Acide 3,5-DIBROMO-2-OXY-). Propr. Action du chlore, **18**.
- NAPHTOQUINOXALINE (DIOXY-). Préparation et constitution de l'éther éthylque, **18**, 830.
- α -NAPHTYLAMINE. Racémate acide, 340. — Action de l'éther oxal, **18**, 849.
- (BENZYLNITROSAMINOSULFONATE). Explosibilité, **18**, 879.

— (PHÉNACYL-). Prép. Propr. **18**, 710.
β-NAPHTHYLAMINE. Action de l'éther oxalique, **18**, 849.
 — (MÉTAYL-). Prép. Propr. Nitrosamine, **18**, 1164.
 — (*m*-NITROPHÉNACYL-). Prép. Propr., **18**, 710.
 — (PHÉNACYL-) Prép. Propr., **18**, 710.
α-NAPHTHYLAMINESULFONIQUE (Acide). Règles de formation des matières colorantes azoïques dérivées des acides 1-naphtylamine-5-sulfonique et 1-naphtylamine-3-sulfonique, **18**, 719.
NAPHTYLÉNEDIAMINES. Action de l'éther oxalique sur les isomères (1.2), (1.4), (1.5) et (1.8), **18**, 849.
NÉCROLOGIE. Notice sur la vie et les travaux d'*Alphonse Combes* par Ch. Friedel, **17**, I-XXII. — Allocution résumant les travaux de *Paul Schützenberger*, par Ch. Tanret, **17**, 737.
NÉVRINE. Etude de quelques combinaisons de la névrine, **18**, 123.
NICKEL. Son action sur l'éthylène, **17**, 464, 843. — Sa séparation d'avec le cobalt et le fer (*Pinerua*), **17**, 539. — Fluidité du nickel fondu, **17**, 841. — Séparation électrolytique du nickel d'avec le fer (*Ducru*), **17**, 881. — Dosage du nickel dans les aciers (*Ducru*), **17**, 883. — Détermination du Ni en prés. du Co (*Pinerua*), **18**, 1253.
 — (BROMURE DE). Hydrates de ce sel, **18**, 1250.
 — (SULFURES DE). Solubilité dans les sulfures alcalins, **17**, 324. — Action d'une haute température, **17**, 537.
NICOTIANIQUE (Acide). Voy. PYRIDINE-3-CARBONIQUE (Acide).
NICOTINE. Action du tannin et de l'acide gallique, **17**, 543. — Iodométhylates de nicotine, **18**, 1176; iodhydrates et constitution des deux mono-iodométhylates isomériques, **18**, 1177. — Oxydation de l'hydrate d'isométhylnicotinium et sa transformation en trigonelline, **18**, 1178.
NITRAMINE [ou nitramide]. Poids moléculaire et conductibilité électrique (*Hantzsch* et *Kautmann*), **18**, 429; (*Baur*), **18**, 1025. — Constitution de la nitramide (*Thiele*), **18**, 1025; (*Hantzsch*), **18**, 1025. — Dérivés de substitution de la nitramide constituant les éthers Az-méthylés des acides diazobenzénique et diazotoluénique, etc., correspondants, **18**, 1047 à 1049.
 — (MÉTAYL-). Action de l'azotite de potassium, **17**, 752. — Action du diazométhane, **18**, 851. — Formation à partir de la nitro-urée, **18**, 852.

— (PHÉNYL-). Action du diazométhane, **18**, 851.
NITRAMINES [ou nitramides]. Recherches sur les nitramines aliphatiques (*Franchimont*), **17**, 752, 1042. — Action du diazométhane sur les nitramines (*Degner* et de *Pechmann*), **18**, 851. — Différenciation des nitramines et nitrosamines aromatiques (*Pinnow*), **18**, 878.
NITRANILIDE (CHLOROFORMO-*o*-). Prépar. Propr. Réactions diverses, **18**, 568.
 — (CHLOROFORMO-*m*-). Propr. Action sur l'ammoniaque, **18**, 1076.
 — (CHOROFORMO-*p*-). Propr. Réactions, **18**, 966.
NITRATION. Nitration de la benzamide, de la phénylacétamide, de la phénylpropanamide, **17**, 1044. — Nitration du diisomyle et du mésitylène, **18**, 98; — du nitromésitylène, **18**, 127; — de la trinitrobutyl-*o*-toluidine, **18**, 703; — de la phényléthaneméthylamide et de la phénylpropaneméthylamide, **17**, 732. — Nitration des phénols, **18**, 844; — de la coumarone, **18**, 1276.
NITRÉS (Composés). Action des acides sur les sels des combinaisons nitrées, **18**, 128. — Nitration des combinaisons nitrées, **18**, 127. — Isomérisation des composés nitrés, **18**, 307. — Action de l'hydroxylamine sur les composés nitrés, **18**, 344. — Réduction des dérivés nitrés aromatiques (*Kirpal*), **18**, 1145. — Réduction électrolytique des composés aromatiques nitrés (*Gattermann*), **18**, 1312-1315.
NITRILES. Combinaisons avec le chlorure cuivreux, **17**, 675. — Condensation avec les éthers d'acides au moyen de l'éthylate de sodium, **18**, 1146.
NITROSAMINES. Propriétés et réactions qui dénotent l'étroite parenté entre les dérivés acétylés des nitrosamines et les diazoïques normaux (*Bamberger*), **18**, 850; (*Brühl*), **18**, 852. — Différenciation des nitrosamines aromatiques, **18**, 878. — Dinitrosamines de l'éthylénaniline et des éthylénétoluidines, **18**, 1004.
NITROSODISULFONIQUE (Acide). Synthèse de l'acide, **17**, 783. — Propriétés et réactions, **17**, 785. — Divers modes de formation de l'acide et de ses sels, **17**, 786.
NITROSOSULFATES. Réduction des nitrososulfates et recherche des produits de la réaction, **18**, 619, 630.
NOMENCLATURE. Noyau appelé *triazosulfol* (Freund et Schwartz), **18**, 268. — Structure de la *benzylsulfone*, de la *benzylsulfame* et de la *benzalsulfime* (Fritsch), **18**, 383.

— Noyau appelé *picéane* (Baeyer), **18**, 480. — Définition des dérivés *guanazyliques* (Wedekind), **18**, 685. — Nouvelle nomenclature des composés renfermant le noyau *purine*, tels que caféine, acide urique, guanine, xanthine, adénine, etc. (Em. Fischer), **18**, 690. — La *p*-nitrophényl-1-méthyl-3-nitro-4-pyrazolone-5 est désignée par Knorr sous le nom d'*acide picrolonique* pour rappeler la similitude de ses propriétés avec celles de l'acide picrique, **18**, 957. — Pour rappeler l'analogie avec la pyrazolone Claisen a donné le nom d'*isoxazolone* à un noyau, dont l'isomère est appelé *pyroxolone* par Ruhemann, **18**, 1014, 1032. — Essai de nomenclature des thiohydantoïnes et des acides thiohydantoïques (Dixon), **18**, 1034. — Structure du noyau appelé *isoxazoline* (Scholl), **18**, 1056. — Nomenclature des combinaisons ammoniacales du cobalt (Werner), **18**, 1298.

NONÈNE-2-ONE-6-OLIQUE (Acide MÉTHYL-2-). Prépar. Propr. Ether éthylique, **17**, 751.

NORISONARGOTINE (MÉTHYL-). Prépar. Propr. Dérivé sodique, chlorhydrate, chloroplatinate, **18**, 416.

NOROPIANIQUE (Acide MÉTHYL-). Propriétés de la β -naphtalide de l'acide et sa combinaison avec la tétrahydroquinoléine, **18**, 648, 1088. — Pseudo-éthers éthylique et méthyl-lique, éther éthylique normal, constitution des combinaisons de l'acide avec les bases primaires, **18**, 1088.

NORPINIQUE (Acide). Essais de dégradation, **18**, 486.

NORTHUPITE. Production artificielle, **17**, 323.

NORTROPINONE. Constitution, préparation, propriétés, **18**, 61. — Chlorhydrate, carbamate, chloroplatinate, dérivé nitrosé, oxime, réduction par l'éthanol et le sodium, **18**, 62.

NOYAUX. Noyau appelé *triazosultol* et ses deux formes isomériques, **18**, 268. — Noyau appelé *picéane*, **18**, 480. — Structure du noyau appelé *purine*, **18**, 690. — Les noyaux isomériques *isoxazolone* et *pyroxolone*, **18**, 1014, 1032. — Structure du noyau appelé *isoxazoline*, **18**, 1056.

NUCLÉINES. Formation des nucléines dans l'organisme des mammifères, **18**, 1239.

NUCLÉINIQUES (Acides). Combinaisons des acides nucléiniques et thyminiques avec les matières albuminoïdes et relations de ces composés

avec les nucléines et les purines, **18**, 732.

NUCLÉORISTONE. Sa présence et recherche dans l'urine, **18**, 81.

NUCLÉONE [ou acide phosphocarné]. Teneur des muscles de l'homme nucléone, **18**, 942. — Teneur nucléone des laits de vache femelle et de chèvre, **18**, 942.

O

OCTANE. Octanes contenus dans pétrole américain, **18**, 954.

OCTANEDIAL-1.8 [ou dialdéhyde]. Prépar. Propr. Oxime, carbazone, **18**, 1199.

OCTANEDIOL-2.8 (DIMÉTHYL-2.6) diméthyl-octylène-glycol]. Prépar. Propr., **18**, 1111.

OCTANEDIONE-2.7 (DIPHÉNYL-4.5). hydratation sous l'infl. de l'alcool de sodium, **18**, 128. — Réaction par l'alcool saturé de HCl et la poudre de zinc, oxydation par l'action du brome, **18**, 129.

— (HEXABROMODIPHÉNYL-4.5). Prépar. Propr., **18**, 130.

OCTYLE. Préparation et propriétés bromure, du chlorure et de l'iodure, **18**, 627.

OCTYLÈNE [ou dibutylène]. Syn. propriétés, structure probable, **18**, 626.

OENANTHYLIQUE (Aldéhyde) [ou enanthol]. Voy. HEPTANAL-7.

OLÉNIQUE (Acide). Transformation stéarolactone et acide monoxalique, **17**, 1037.

ONOCÉTONE. Formst. Hydrazone, o semicarbazone, **18**, 729, 1118.

ONOCOL [ou onocérine]. Extra. composition, dérivés diacétyl dibenzoylé, **18**, 728, 1118. — Conversion en une cétone par l'oxydation, **18**, 729, 1118.

OPIANIQUE (Acide) [ou aldéhyde thylprotocatéchine]. Recherche sur les acides opianiques substitués, **18**, 647. — Méthylcétolide d'acide opianique, **18**, 648.

— (Acide BROM-). Propriétés, β -naphtylamide, **18**, 648.

— (Acide NITRO-). Propriétés, β -naphtylamide, **18**, 648.

OPUM. Dosage de la morphine l'opium, **17**, 573.

OR. Action du phosphore sur l'or, **18**, 460. — Sulfures doubles d'or et d'autres métaux, **18**, 199. — Relations relatifs d'or et d'argent dans les solutions de cyanure de p

- sium agissant sur des alliages de ces deux métaux, **18**, 200. — Présence de l'or dans les dépôts salins, **18**, 950.
- ORCINE.** Hydrogénation, **18**, 1150.
- (**AMINO**-). Action du chlorure de benzoyle sur le chlorhydrate, **18**, 1016. — Prépar. Propr., **18**, 1153. — Dérivés diacétylé et dibenzoylé, **18**, 1154.
- (**DIHYDRO**-). Prépar. Propr. Dioxime, combinaison avec le méthanol et constitution de ce produit de condensation, **18**, 1151.
- (**DINITRO**-). Prépar. Propr., **18**, 1153.
- (**MÉTHYL**-). Prépar. Propr. Dérivé nitrosé, **18**, 1154.
- (**MÉTHYLAMINO**-). Dérivé diacétylé, transformation en dérivé de la phénoxazine par oxydation à l'air, **18**, 1017.
- (**NITROSO**-). Modifications stable (α) et instable (β) et leurs transformations réciproques, **18**, 1152; leur constitution et leur transformat. en dinitroorcine, **18**, 1153. — Ether méthylique de la modification β et sa conversion en diméthylnitrosoorcine, **18**, 1154.
- (**TRIACÉTYLAMINO**-) Prépar. Propr., **18**, 1017.
- ORGANIKES (Matières).** Matière organique de l'eau minérale de Tulle-Haut, commune de Tilh (Haute-Garonne), **17**, 334. — Nouveau procédé d'oxydation des matières organiques, **17**, 675. — Destruction des matières organiques en toxicologie, **17**, 678. — Dosage de la matière organique contenue dans l'eau au moyen de MnO_4K , **17**, 888. — Dosage par voie humide du carbone et de l'azote dans les matières organiques, **18**, 815. — Sur un procédé de dessiccation des matières organiques, **18**, 1281.
- ORGANISME ANIMAL.** Production du philothion dans les organismes vivants et rôle qu'il joue dans la respiration des tissus (*de Rey-Pailhade*) **17**, 756. — Action des albumoses et des peptones en injections intravasculaires, **17**, 845. — Leucomaines de la matière cérébrale, **18**, 121. — Protagon de la matière cérébrale, **18**, 125. — Rôle de la pression osmotique dans le fonctionnement du rein, **18**, 687. — Recherches sur le sang des animaux nouveaux-nés, **18**, 688. — Sort de la cholestérine dans l'organisme animal, **18**, 720. — Transformation de la formanilide au cours des échanges nutritifs, **18**, 733. — Etude pharmacologique du groupe des acides et aldéhydes dioxylbenzoïques, **18**, 847. — Formation dans l'organisme de deux oxydantones à la suite d'ingestion de santonine, **18**, 932. — Influence de l'inanition sur le poids et la composition des organes et spécialement des os et des dents, **18**, 939. — Sur un cas d'albumosurie, **18**, 940. — Sur un cas de calculs intestinaux multiples chez l'homme, **18**, 941. — La teneur des muscles de l'homme en nucléone, **18**, 942. — Analyse quantitative des graisses, savons et acides gras dans les organes animaux, **18**, 943. — Action du phénylglycocolle et de l'acide phénylglycocolle-o-carbonique sur l'organisme animal, **18**, 1238. — Sur la formation des nucléines dans l'organisme des mammifères, **18**, 1238. — Vie animale sans bactéries dans le tube digestif, **18**, 1215. — Teneur en iode des glandes thyroïdes, **18**, 1247. — L'acide oxalique dans l'organisme, **18**, 1355. — Action du sélénium sur l'organisme, **18**, 1356. — Voy. aussi **PHYSIOLOGIQUES (Actions)**.
- OSMOSE.** Recherches sur les systèmes osmotiques (*Trevor*), **18**, 1189. — Voy. aussi **PRESSION OSMOTIQUE**.
- OSOTRIAZOL (ACÉTYLAMIDODIAZOPHÉNYL-).** Prépar. Propr. du chlorure, **18**, 799.
- (**ACÉTYLAMIDOPHÉNYL**-). Préparat. Propr., **18**, 799.
- (**AMIDODIAZOPHÉNYL**-). Prépar. Propr. Picrate, **18**, 798.
- (**AMIDOPHÉNYL**-). Préparat. Propr., **18**, 799.
- (**DIAZOPHÉNYL**-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, picrate, dérivé sulfonique et ses sels,azine et son leuco-dérivé, condensation avec le benzile, avec la phénanthrènequinone, **18**, 797. — Dérivés dibenzylidénique, dioxylbenzylidénique, monacétylé, diacétylé, dibenzoylé, **18**, 798.
- (**DIAZOPHÉNYL**-). Prépar. Propr., **18**, 800.
- (**DIMÉTHYLANILINAZOAMIDOPHÉNYL**-) Prépar. Propr., **18**, 799.
- (β -**NAPHTHYLAMINAZOXYPHÉNYL**-). Prépar. Propr., **18**, 800.
- (**OXYAMIDOPHÉNYL**-). Prépar. Propr. Dérivé benzylidénique, **18**, 800.
- OSOTRIAZOLAZIMIDE (PHÉNYL-).** Prépar. Propr. Dérivé acétylé, **18**, 799.
- OUTILS.** Analyse d'aiguilles trouvées dans les fouilles d'Abydos (*Friedel*), **17**, 1012. — Outils et armes de l'âge du cuivre pur en Egypte (*Berthelot*), **17**, 1052.
- OXALATES.** Oxalates de zirconium et oxalates doubles de Zr et de Na, de Zr et de K, de Zr et de Am, **18**, 671.

— Sur les soi-disant platooxalates isomères, **18**, 694.

Oxalène (Phénylhydrazidamidoxime). Prépar. Propr. Dérivé acétylé, **18**, 796. — Transformation en diimidophénylosotriazol, **18**, 797.

Oxalique (Acide). L'acide oxalique dans l'organisme, **18**, 1355.

— (Acide Camphoryl-). Prépar. Propr. Sel de Ca, éther éthylique, oxime, **18**, 1109.

— (Acide Phénylhydrazine-). Action de l'hydroxylamine sur son éther éthylique, **18**, 801.

— (Acide Quinaldine-). Prépar. Propr. Sel de sodium, **18**, 1103.

Oxaméthane (Uramidophényl-). Prépar. Propr. Action de AzH^3 , **18**, 469.

— (Uréthane-phényl-). Prépar. Propr. Action de AzH^3 , **18**, 469.

Oxamide. Quelques amides substituées de l'acide oxalique, **18**, 697.

— (Acétoxyl-). Préparat. Propr. Conversion en acide cyanurique, **18**, 923.

— (Dibenzyl-). Format. Propr., **18**, 990.

— (o-Dioxydiphényl-). Prépar. Propr. Diacétate, **18**, 468.

— (Hydroxyl-). Préparat. Propr. Dérivé acétylé, **18**, 233.

— (o-Phénylène-). Préparat. Propr., **18**, 467.

— (Phénylhydroxyl-). Prépar. Propr. Dérivé acétylé, **18**, 234.

— (o-Tolylène-). Prépar. Propr., **18**, 467.

— (Uramidophényl-). Formation, **18**, 470.

— (Uréthane-phényl-). Prépar. Propr., **18**, 469.

Oxamique (Acide m-Aminophényl-). Chlorhydrate, sel de K, **18**, 470.

— (Acide m-Uraminophényl-). Prépar. Propr., **18**, 470.

Oxanthranol (Phényl-). Condensation avec le benzène sous l'influence de SO^4H^2 , **17**, 878. — Préparat. Prop. du chlorure, **17**, 876 ; action du chlorure sur les alcools et sa conversion en diphenylantrone sous l'influence du benzène et de $AlCl^3$, **17**, 877.

— (Phénylméthyl-). Prépar. Propr., **17**, 981.

— (Tolylméthyl-). Modes de prépar., **17**, 975, 976. — Constitution, **17**, 976.

Oxazol (α-Diméthyl-). Prépar. Réduction par le sodium, oxydation par MnO^4K , condensation avec l'éthanal, **18**, 1334.

Oxazol-α-Carbonique (Acide μ-Méthyl-). Préparat. Propr. Sel de Ag, **18**, 1334.

Oxazolidine (Benzoyl-α-Diméthyl-). Propr., **18**, 1334.

— (α-Diméthyl-). Préparat. Prop. Chloroplatinate, picrate, etc., **18**, 1334.

Oxazoline (p-Phényl-). Réduction l'alcool amylique et le sodium, **18**, 139.

Oximes. Action de l'acide azoteux sur quelques oximes de la série camphre, **18**, 154, 158, 164, 262.

Oximes des cétones aromatiques mixtes correspondant aux acides gras supérieurs, **18**, 348. — Act.

des haloïdes alcoylés sur les oximes et les cétooximes, **18**, 278.

Sur les dérivés de la méthylalcolonoxime, **18**, 1053. — Transitions moléculaires des oximes sous l'influence de certains sels

tailliques, **18**, 1061. — Oximes d'acides phénoxychloro-buténal et phénoxybromobuténal, **18**, 1157.

Oxindol (Phényl-). Formule de constitution, oxydation par MnO^4K , **18**, 145.

Oxyacides [ou acides-alcools]. Act. de certains oxydes acides sur les acides-alcools, **18**, 108. — Coefficients d'affinité de divers oxyacides secondaires et tertiaires, **18**, 311.

Transformation d'α-oxyacides saturés en acides γ-cétoniques isomères, **18**, 440. — Synthèse d'acides β-hydroxylés, **18**, 632.

Décomposition des acides β-hydroxylés, **18**, 634.

Oxydases. Ferment soluble oxydant de la casse des vins (sensory), **17**, 529. — Constitution chimique et mode d'action

ferments oxydants (Bertrand), **17**, 755. — Existence du corps protéique [philothion] prévu par M. Bertrand dans la constitution des oxydases (de Rey-Pailhade), **17**, 7.

— La diastase oxydante qui prévient la casse des vins est due à *Botrytis cinerea* (Lahorde), **17**, 9.

— Oxydation et casse des vins (Martinand), **17**, 1049. — Durée l'activité des ferments oxydants champignons, **17**, 1051.

Oxydation. Sur une cause d'oxydation des vins ou faux (Vignat), **17**, 4.

— Intervention du manganèse dans les oxydations provoquées par l'acide (Bertrand), **17**, 578, 619.

Propriétés des sels de manganèse de faciliter les oxydations lorsqu'ils sont introduits dans un milieu oxydant (Villiers), **17**, 642, 675.

Propriétés de l'indigo qui le rendent des ferments oxydants naturels (Bourquelot), **17**, 669. — S.

- les matières oxydantes que l'on peut rencontrer chez les êtres vivants, **17**, 671. — Action oxydante de l' α -chlorocamphre, **17**, 705. — Rôle des peroxydes dans les oxydations lentes, **17**, 718. — Pouvoir oxydant des sels manganéux (*Bertrand*), **17**, 753. — Rôle du manganèse dans certaines oxydations (*Livache*), **17**, 845. — Oxydation par l'hydroxylamine (*Haber*), **18**, 9; — par le chlorhydrate d'hydroxylamine (*Biltz*), **18**, 128, 995. — Oxydation lente de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, **18**, 316, 319. — Oxydation des composés aromatiques ayant comme chaînes latérales l'allényle et le propényle, **18**, 707. — Oxydation électrique de l'azote (*Lord Rayleigh*), **18**, 822; (*de Lepel*), **18**, 1026. — La poudre de zinc comme agent d'oxydation en prés. d'acide acétique cristallisable, **18**, 977. — Oxydation par entraînement, **18**, 1063. — Oxydation des gaz par les liquides en fonction du temps, **18**, 1171. — Voy. aussi COMBUSTION.
- OXYGÈNE** Densité de l'oxygène (*Leduc*) **17**, 155. — Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau de mer, **17**, 624. — Oxygène liquide mis en contact avec le fluor liquide, **17**, 933. — Sur les débuts de la combinaison entre l'oxygène et l'hydrogène, **17**, 1032. — Sur la présence du chlore dans l'oxygène préparé par la calcination du mélange $\text{ClO}^*\text{K} + \text{MnO}^2$, **18**, 189. — Réfraction atomique de l'oxygène, **18**, 521. — Influence de l'oxygène sur la levure en fermentation, **18**, 655. — Densité de l'oxygène (*Morley*), **18**, 664. — Rapport des poids atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène, **18**, 665. — Fabrication industrielle de l'oxygène, **18**, 979. — Sur la manière dont l'oxygène est rendu actif (*Jorissen*) **18**, 1192. — Chaleur d'occlusion de l'oxygène par le noir de platine, **18**, 1192. — Transformation spontanée de l'oxygène en ozone, **18**, 1236.
- OZONE** Dosage de l'ozone atmosphérique au Mont-Blanc, **17**, 640. — Appareil de cours relatif à l'ozone, **18**, 177. — Transformation spontanée de l'oxygène en ozone, **18**, 1236.
- P**
- PAILLE** Les hydrates de carbone de la paille d'orge, **18**, 654.
- PALMITYLCHLORAMIDE**. Prép. Propr. Conversion en pentadécylcarbamate de méthyle, **18**, 836.
- PALMITYLTHIOCARBONIMIDE**. Prépar. Dérivés divers, **18**, 444.
- PARACONIQUE** (Acide DICHLOROMÉTHYL-). Prépar. Propr. Action de l'hydrate de baryum, **18**, 1032. — (Acide TRICHLOROMÉTHYL-) Prépar. Action de la poudre de zinc en prés. d'acide acétique, **18**, 1031.
- PARAFFINE** Dosage de la paraffine dans le naphte, **18**, 302.
- PARAFORMALDÉHYDE**. Etude thermique de ce polymère du méthanal, **17**, 856.
- PARFUMS**. Nouveau mode d'obtention du parfum des fleurs, **17**, 519, 1052.
- PARMÉLIALIQUE** (Acide). Origine, propriétés, dédoublement par KOH, **18**, 1021.
- PARTAGE**. Coefficients de partage de AzO^3H entre l'eau et l'éther (*Tanret*) **17**, 340, 388, 497. — Partage d'une substance entre deux dissolvants non miscibles (*Schitchoukaref*), **18**, 76.
- PENTADÉCYLAMINE**. Prép. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, **18**, 836. — (BENZOYL-) Propr., **18**, 836.
- PENTADIÈNE-1,3-DIOÏQUE** (Acide DIMÉTHYL-1,3-TRICHLORO-1,2,4-) [ou improprement diméthyltrichlorobutène-carbonique]. Prép. Propr. Action de l'amalgame de sodium, **18**, 1009. — (Acide MÉTHYL-2-TÉTRACHLORO-1,1,3,4-) Prép. Propr. Ether méthylique, action de l'amalgame de sodium, **18**, 1043.
- PENTAÉRYTHRITE**. Sa constitution, **18**, 1304.
- PENTAMÉTHYLÈNE**. Voy. CYCLOPENTANE.
- PENTANE**. Tensions de vapeur, volumes spécifiques et constantes critiques du pentane normal, **18**, 985. — Sa présence dans les pétroles américains, **18**, 986. — Voy. aussi ISOPENTANE.
- (MÉTHYL-2-AMINO-2-BROMO-4-) [ou γ -bromhexylamine]. Bromhydrate, picrate; action du chlorure de benzoyle en prés. de potasse sur le bromhydrate, **18**, 1074.
- (MÉTHYL-2-AMINO-2-CHLORO-4-) [ou γ -chlorhexylamine]. Chlorhydrate, picrate, **18**, 1074.
- PENTANE-3,3-DIMÉTHYLOÏQUE** (Acide 1,5-DIPHÉNOXY-). Prép. Propr. Sel de Am, **18**, 108.
- PENTANEDIOL-1,3** (TRIMÉTHYL-2,2,4-). Prép. Propr. (*Brauchbar*), **18**, 331; (*Franke*), **18**, 332.
- PENTANE-3-MÉTHYLOÏQUE** (Acide 1,5-DIPHÉNOXY-) Prép. Propr., **18**, 108.
- PENTANOÏQUE** (Acide MÉTHYL-2-DIBROMO-2,3-). Prép. Propr., **18**, 1043.

— (*p*-AMINOMÉTHOXY-) SYMÉTR. Prépar. Propr. Constitution, **18**, 170.

— (DIACÉTYLDIHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 478.

PHÉNAZONIUM. Transformation de la phénosafranine en sels du phénylphénazonium, **18**, 393.

— (CHLOROPHÉNYL-). Prépar. Propr., du chlorure, **18**, 1274.

— (PHÉNYL-). Préparation du sulfate; préparation, propriétés et composition du chlorure double de phénylphénazonium et de fer, **18**, 393, 855. — Azotate, **18**, 856. — Transformation du phénylphénazonium en phénosafranine, **18**, 1222.

PHÉNÉPENTHAZOL [ou coumothiazone de *Paal*, ou phénemazhine de *Widman*]. Modes de préparation et dérivés alcoylés, **18**, 1097.

— (μ -ETHYL-). Prépar. Propr. Bromhydrate, picrate, chlorhydrate, **18**, 1098.

— (μ -*p*-MÉTHOXYPHÉNYL-). Préparat. Propr. Chlorhydrate, picrate, **18**, 1098.

— (μ -PROPYL-). Prépar. Propr. Chloroplatinate, bromhydrate, etc., **18**, 1098.

— (μ -*o*-TOLYL-). Prépar. Propr., **18**, 1098.

— (μ -*p*-TOLYL-). Préparat. Propr. Picrate, **18**, 1097.

p-PHÉNÉTHIDINE. Condensation avec le furfural, **18**, 1276.

— (*o*-BROMO-). Propr. Dérivé diacétylé (*Hodurek*), **18**, 714. — Préparat. Propr. Action physiologique (*Piutti*), **18**, 1038.

— (FURFURYLIDÈNE-). Prépar. Propr., **18**, 1276.

— (*o*-IODO-). Chlorhydrate, sulfate, picrate, thio-urée, dérivé acétylé, **17**, 116.

— (*m*-NITRO-). Prépar. Propr., **17**, 117.

— (PHÉNACYL-). Prépar. Propr., **18**, 710.

— (PIPÉRONAL-). Prépar. Propr., **18**, 34.

— (SUCCINYL-). Prépar. Propr., **18**, 365.

PHÉNÉTHOL [ou phénate d'éthyle]. Migration de l'atome d'iode dans les dérivés du phénéthol, **17**, 114.

— (DICHLORACÉTYL-) [ou dichlorométhylphénéthylidicéto]. Préparat. Propr., **18**, 1080.

— (DIODO-). Prépar. Propr., **17**, 117.

— (*o*-IODO-). Propr., **17**, 116.

— (*p*-IODO-). Prépar. Propr. Dérivé nitré, **17**, 117.

— (*o*-IODO-*p*-NITRO-). Préparat. Propr., **17**, 116.

— (*p*-IODO-*m*-NITRO-). Prépar. Propr., **17**, 117.

PHÉNÉTHYLPHOSPHINKUX (Acide). Prépar. Propr., **18**, 454.

PHÉNÉTHYLPHOSPHINIQUE (Acide). Propriétés, **18**, 454.

PHÉNOL. Son action sur les chlorures de l'acide *o*-sulfobenzolique, **18**, 355.

— Dosage du phénol dans les savons **18**, 604. — Condensation avec l'acide phénylglycolique, **18**, 845.

— (ACÉTYL-*p*-AMINO-). Action de sa combinaison potassée sur la bromacétophénone, **18**, 939.

— (*o*-AMINO-). Action sur l'éther oxalique, **18**, 468; — sur l'éther oxalacétique, **18**, 990.

— (*p*-AMINO-). Dérivés phthalique, succinique, oxalique, **18**, 364.

— (*o*-AMINO-*p*-CYANO-). Prépar. Propr., Condensat. avec le nitrosobenzène, **18**, 971.

— (*o*-AMINO-*p*-NITRO-). Condensat. avec le nitrosobenzène, **18**, 971.

— (BENZÉNAZO-*p*-CYANO-). Formation, **18**, 971.

— (BENZÉNAZO-*p*-NITRO-). Prépar. Propr., **18**, 971.

— (*o*-BROMO-*p*-AMINO-). Prépar. Propr. de l'iodhydrate et du chlorhydrate, **18**, 714.

— (*m*-DIÉTHYLAMINO-). Prépar. Propr. **18**, 51. — Condensation avec le méthanal, **18**, 52.

— (*m*-DIMÉTHYLAMINO-). Prépar. Propr. Condensation avec les aldéhydes grasses, **18**, 51. Déshydratation du produit de condensat., **18**, 52.

— (*o*-NITRO-). Son emploi en cryoscopie, **18**, 1212.

— (*o*-NITRO-*p*-CYANO-). Prépar. Propr. Réduction par l'amalgame d'aluminium, **18**, 971.

— (NITROSO-). Réduction en *p*-aminophénol par la phénylhydrazine, **18**, 238.

— (PHITALYL-*p*-AMINO-). Dérivé benzoyle, **18**, 365.

— (1.2.3.5-TÉTRANITRO-4-). Préparat. Propriétés explosives, **18**, 713.

— (TRIAMINO-). Prépar. Sulfate, picrate, **18**, 713.

PHÉNOLS. Constitution des combinaisons de l'antipyrine avec les phénols (*Patein*), **17**, 314. — Action de l'hypobromite de sodium sur certains phénols, **17**, 466. — Copulation des dérivés diazoïques avec les phénols, **17**, 957. — Dérivés nitres des phénols, **18**, 844. — Condensation de l'acide phénylglycolique avec les phénols, **18**, 845. — Action des chlorures d'acides sur les phénols monoatomiques en présence de FeCl₃, **18**, 1149. — Préparation des éthers phosphoriques neutres des phénols, **18**, 1324.

— (*o*-AMINO-). Action du chlore sur les *o*-aminophénols, **18**, 1041.

— (NITROSO-). Action de la phénylhydrazine sur les nitrosophénols, **18**, 236.

PHÉNOLS - ALCOOLS. Voy. ALCOOLS (Oxy-).

PHÉNONAPHTOXAZONE (3-AMINO-). Prépar. Propr., **18**, 1272.

— (2-NITRO-). Prépar., **18**, 1271. — Réduction en dérivé aminé, **18**, 1272.

— (3-NITRO-). Prépar., **18**, 1271. — Réduction en dérivé amine, **18**, 1272.

PHÉNO-SAFRANINE. Transformation en base azonium (Kehrmann), **18**, 393.

— Transform. du phénylphénazonium en phénosafranine, **18**, 1222.

— (MÉTHYL-). Prépar. Dérivé monoacétylé (Fischer et Hepp), **18**, 855.

β-PHÉNOTRIAZINE (α-AMINO-BENZYL-DIHYDRO-). Préparat., **18**, 1218.

— (β-NAPHTOL-α-AZOBENZYL-DIHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 1218.

PHÉNYLAMINE-α-CARBONIQUE (Acide op-DINITROPHÉNYLHEXAHYDRO-). Prépar. Propr. Ether éthylique, **18**, 788.

PHÉNYLCARBONIMIDE [ou isocyanate du phényle, ou carbanile]. Action sur l'acide benzoylpropionique, **17**, 341; — sur quelques acides-éthers, **17**, 356. — Action du diazométhane, **18**, 260. — Action sur les corps isonitrosés, **18**, 308. — Combinaison avec la β.α-nitrobenzylhydroxylamine, **18**, 705. — Action sur l'acide méthylantranilique, **18**, 890. — Combinaisons avec les phénylhydrazones de l'acétone et de la méthyléthylcétone, **18**, 962.

— (α-NITRO-). Préparat. Propr., **18**, 966.

— (m-NITRO-). Prépar. Propr. Réactions et dérivés, **18**, 1077.

— (p-NITRO-). Format. Propr., **18**, 966.

PHÉNYLE (CHLORO-IODURE DE). Action sur le mercure-diphényle, **18**, 552, 703; — sur le mercure-diéthyle, **18**, 553; — sur le zinc-éthyle, **18**, 960.

— (CHLOROMERCURATE DE). Format. Propr., **18**, 553.

— (ISOCYANATE DE) [ou carbanile]. Voy. PHÉNYLCARBONIMIDE.

— (α-NITRO-). Sulfure et sa transform. en o-thioaniline, **18**, 365.

— (SULFAMINO-BENZOATE DE). Prépar. Propr., **18**, 356.

PHÉNYLÈNE (TRIOXY-). Prépar. Propr. de l'isodisulfure, **17**, 602. — Action de NaCl, des carbonates, de la baryte sur ce corps, **17**, 603; — des amines, **17**, 607.

α-PHÉNYLÈNEDIAMINE. Action sur l'éther chloracétique, **18**, 439; — sur l'éther oxalique, **18**, 467.

— (HEXAHYDRO-). Prépar. Propr. Bromhydrates, chloroplatinate, picrate, car-

bamate, dérivés diacétylé et dibenzènesulfonique, **18**, 789. — Action de la benzaldéhyde, **18**, 790.

— (α-NITRO-BENZYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, action de l'acide hydrique desséchés, **18**, 47.

m-PHÉNYLÈNEDIAMINE. Action de l'éther oxalique, **18**, 467; — sur la p-bromo-m-dinitrotoluène, **18**, 553.

— (ACÉTYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, **18**, 470.

p-PHÉNYLÈNEDIAMINE. Action sur l'éther oxalique, **18**, 467.

— (ACÉTYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, sulfate acide, **18**, 468. — Action du chlorocarbonate d'éthyle du cyanate de potassium, **18**, 468.

— (α-AMINOPHÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 48.

— (α-NITRO-). Action de l'acide azoteux, **18**, 42. — Diazotation, benzoylation, **18**, 967.

— (α-NITRODIACÉTYL-). Transform. en base nitromonoacétylée, réduction par le fer et l'acide acétique, **18**, 968.

— (PHÉNYLHYDRAZIDOACÉTYLÈNE-THYL-) ASYMÉTR. Prépar. Propr. Dérivés acétylé et nitrosé, combinaisons avec la benzaldéhyde et avec l'éther acétylacétique, **18**, 1012.

PHÉNYLHEPTADÉCYLCÉTONE [ou stéarophénone]. Prépar. Propr. Oxime et son isomérisation en stéarocénide, **18**, 349.

PHÉNYLHYDRAZINE. Action de l'éthanol sur la phénylhydrazine (Casse **17**, 234; critique et réfutation du travail (Em. Fischer), **18**, 1049). Combinaisons de la phénylhydrazine avec les bromures métalliques, **17**, 725; — avec les chlorures métalliques, **17**, 733; — avec les azotates métalliques, **17**, 845. — Action « les nitrosophénols, **18**, 296. — Action d'une solution de chlorure de chaux, **18**, 715. — Transform. en diazobenzène par l'acide azoteux, **18**, 880. — Action du chlorure malonyl, **18**, 976. — Combinaisons phénylhydraziniques asymétriques, **18**, 1012.

— (BENZOYL-α-CHLORO-). Mode de formation, **18**, 719.

— (CYANO-). Modes de prépar. Prop. Constitution, **18**, 1099.

— (DIBENZYLIDÈNE-). Prépar. Prop. de l'antimonite et de l'arsénite leur conversion en dibenzylidène diphenyltétrazol, **17**, 484, 485.

— (DIBENZYLIDÈNE-). Prépar. Prop. Transformation en dibenzylidène diphenyltétrazol, **17**, 483.

— (FORMYL-). Prépar. Propr. Transform. par la chaleur en diphényltétrazoline, **18**, 1049.

- (MÉTHYL-) ASYMÉTR. Condensation avec le pipéronal, **18**, 34.
- (*p*-NITRO-). Prépr. Propr., **18**, 388.
 - Sel dipotassique du dérivé disulfonique, **18**, 387.
- (TRIBENZYLIDÈNEDI-). Modes de préparation, **17**, 481. — Propr. Transformation en dibenzylidènediphényltétrazol (*Causse*), **17**, 482. — Ce corps n'est autre que la benzaldéhydephénylhydrazone (*E. Fischer*), **18**, 1049.
- (TRICHLORÉTHYLIDÈNEDI-). Prépar. Propr., **17**, 548. — Constitution, **17**, 552.
- (α -TRIÉTHYLIDÈNEDI-). Prépr. Purification, propriétés, **17**, 242; action des aldéhydes et des phénols, **17**, 244; constitution (*Causse*), **17**, 248. — Critique des recherches de Causse (*Em. Fischer*), **18**, 1049.
- (β -TRIÉTHYLIDÈNEDI-). Prépr. Propr. Constitution (*Causse*), **17**, 245, 249. — Critique de M. Em. Fischer, **18**, 1049.
- PHÉNYLIQUE (Ether) [ou benzène-oxybenzène]. Dérivés divers, **18**, 842.
 - (Ether 2,2-DIAMINO-). Prépr. Propr. Dérivé tétrazoïque, **18**, 842.
 - (Ether *p*-DIOXY-). Prépar. Propr., **18**, 842.
 - (Ether IMIDODIÉTHYLÈNE-) [ou diphénoxydiéthylamine]. Action de HBr fumant, **18**, 837, 872.
 - (Ether MÉTHYLBENZOYL-) [ou ω -phénoxyacétophénone]. Réduction de l'oxime par l'amalgame de sodium, **18**, 1156.
 - (Ether 2-NITRO-4-CARBOXYL-). Prépr. Propr., **18**, 842.
 - (Ether 4-NITRO-2-CARBOXYL-). Prépr. Propr., **18**, 842.
 - (Ether 2-NITRO-4-SULFOXYL-). Prépr. Propr., **18**, 842.
 - (Ether 4-NITRO-2-SULFOXYL-). Prépr. Propr., **18**, 842.
- PHÉNYLMERCAPTAN [ou thiophénol]. Voy. BENZENETHIOL.
- PHÉNYLNITROSAMINE (*o*-3-NAPHTOLAZO-BENZYL-). Prépr. Propr. Dédoublement, **18**, 1219.
- PHÉNYLPHOSPHINEUX (Acide BROMO-). Prépr. Propr., Sels, **18**, 452.
 - (Acide CHLORO-). Prépr. Propr. Sels, **18**, 451.
 - (Acide ÉTHYL-). Propr. Sels, **18**, 762.
- PHÉNYLPHOSPHINIQUE (Acide). Prépar. Propr. de la diamide et de la dianilide, **18**, 449. — Phénylhydrazide, **18**, 450.
 - (Acide AMINOCHLORO-). Prépr. Propr. Sels de Ba, Ag, **18**, 452.
 - (Acide BROMO-). Prépr. Propr. Sels, anhydride, formation d'un isomère, **18**, 453.

- (Acide CHLORO-). Prépr. Propr. Sels de Ba, Ag, anhydride, **18**, 451.
- (Acide DIÉTHYLDI-). Format. Propr. Sels, **18**, 763.
- (Acide ÉTHYL-). Propr. Sels, anhydride, **18**, 762, 763.
- (Acide MÉTHYL-). Prépar. Propr. Sel de Ag, **18**, 450.
- (Acide MÉTHYLOXYISOPROPYL-). Propr. Sel de Ag, **18**, 769.
- (Acide NITROBROMO-). Propr., **18**, 453.
- (Acide NITROCHLORO-). Prépar. Propr. Sels, **18**, 452.
- (Acide OXÉTHYL-). Prépr. Propr. Sel de Ba, **18**, 450.
- (Acide OXYBENZYL-). Prépr. Propr. Sel de Ba, **18**, 450.
- (Acide OXYISOPROPYL-). Prépr. Propr. Dédoublement par la chaleur, **18**, 768.
- PHÉNYLTHIOCARBONIMIDE [ou isothiocyanate de phényle, ou phénylsé-névol]. Action sur l'acide méthylan-thranilique, **18**, 891. — Condensat. avec l'acide anthranilique en prés. de soude alcoolique, **18**, 1106.
- PHÉNYL-*p*-TOLYL-CÉTONE (*o*-AMINO-) [ou *p*-toluyl-*o*-aniline]. Prépar. Propr. Réduction par l'amalgame de sodium, **18**, 1040.
- (*m*-NITRO-). Produit de réduction électrolytique, **18**, 1313.
- PHILOTHION. Corps protéique formé dans les organismes vivants et jouant un rôle important dans la respiration (*de Rey-Pailhade*), **17**, 756.
- PHLOROGLUCINE. Condensation avec le méthylfurfural, **18**, 1050. — Nouvelle synthèse, **18**, 1151.
- (BENZÉNAZO-). Prépar. Propr. du dérivé monoacétylé, **18**, 931.
- (TRICHLOROTRIMÉTHYL-). Prépar. Propr., **18**, 962.
- (1,3,5-TRIMÉTHYL-). Action du chlorure d'acétyle en prés. de AlCl₃, **18**, 1266.
- PHOSPHATES. Phosphate dicalcique cristallisé trouvé dans un cercueil de plomb, **17**, 639. — Méthodes de dosage de Fe³⁺O² et AlPO₄ dans les phosphates (*Blattner et Drasseur*), **17**, 760. — Dosage de la chaux, de l'alumine et du fer dans les phosphates minéraux (*Lindet*), **17**, 1055.
- PHOSPHINE (ANISYLDIÉTHYL-). Prépr. Propr. Iodométhylate, iodéthylate, **18**, 454.
- (BROMOPHÉNYL-). Prépr. Propr., **18**, 453.
- (BROMOPHÉNYLDIÉTHYL-). Prop. Chloroplatinate, iododométhylate, **18**, 453.
- (CHLOROPHÉNYL-). Prépar. Propr. Chloroplatinate, **18**, 452.

- (CHLOROPHÉNYLDIÉTHYL-). Prépr. Propr. Iodométhylate, **18**, 452.
- (DIÉTHYLCYMYL-). Propriétés, **18**, 769.
- (DIÉTHYLMÉSITYL-). Propr. Iodométhylate, **18**, 768.
- (DIÉTHYLNITRO-*p*-TOLYL-). Oxyde et sa combinaison chloromercurique, **18**, 760.
- (DIÉTHYLSEUDOCUMYL-). Propr. Chloroplatinate, iodométhylate, **18**, 767.
- (DIÉTHYL-*p*-TOLYL-). Propr. de l'oxyde et sa conversion en acide diéthylxyphosphinebenzoïque, **18**, 760.
- (DIMÉTHYLNITRO-*p*-TOLYL-). Prépr. Propr. de l'oxyde et sa combinaison avec $HgCl_2$, **18**, 759.
- (DIMÉTHYL-*p*-TOLYL-). Propr. de l'oxyde et sa conversion en acide diméthylxyphosphinebenzoïque, **18**, 759.
- (DIOXÉTHYLSEUDOCUMYL-). Prépr. Propr., **18**, 767.
- (DIPHÉNOYLSEUDOCUMYL-). Prépar. Propr., **18**, 767.
- (ÉTHYLPHÉNYL-). Prépr. Propr. Chloroplatinate, phénylhydrazone, iodure d'éthylphénylphosphonium, **18**, 763.
- (ÉTHYLPHÉNYLDIÉTHYL-). Propr. Iodométhylate, iodéthylate, **18**, 763.
- (MÉSITYL-). Prépr. Propr. Chloroplatinate, phénylhydrazone, **18**, 768.
- (PHÉNÉTHYLDIÉTHYL-). Propr. Iodométhylate, chloroplatinate, **18**, 454.
- (PHÉNYLCYANO-). Prépr. Propr., **18**, 449.
- (PHÉNYLTHIOCYANO-). Prépr. Propr., **18**, 449.
- (PSEUDOCUMYL-). Prépr. Propr., **18**, 767.
- (*o*-TOLYL-). Oxyde, **18**, 760.
- (*p*-TOLYLCYANO-). Propriétés, **18**, 757.
- (*o*-TOLYLDIÉTHYL-). Propr. Iodométhylate, iodure d'*o*-tolyltriéthylphosphonium, **18**, 761.
- (*p*-TOLYLTHIOCYANO-). Propriétés, **18**, 757.
- (TRIÉTHYL-). Fixation de l'oxygène sur ce corps, **18**, 230.
- (*o*-XYLYL-). Prépr. Propr., **18**, 762.
- PHOSPHOCARNIQUE (Acide). Voy. NUCLEONE.
- PHOSPHONIUM (Iodure de). Action des alcools et des éthers-oxydes, **18**, 1301.
- (TÉTRAMÉTHYL-). Préparation de l'iodure, **18**, 1031.
- (TÉTRÉTHYL-). Préparat. de l'iodure, **18**, 1031.
- PHOSPHOPALLADEUX (Ether ÉTHYL-). Action de AzH_3 , **17**, 330; — des amines, **17**, 331.
- (Ether MÉTHYL-). Action de AzH_3 , **17**, 330; — des amines, **17**, 331.
- PHOSPHOPALLADIQUE (Ether ÉTHYL-). Prépr. Propr., **17**, 329. — Dérivé ammoniacal, **17**, 330.
- (Ether MÉTHYL-). Prépr. Propr., **17**, 330. — Dérivé ammoniacal, **17**, 330.
- PHOSPHORE. Les méthodes de dosage du phosphore dans le fer, l'acier, la fonte (*Lucas*), **17**, 144. — Dosage du phosphore dans les cendres de houille (*Campredon*), **17**, 326. — Action du phosphore sur l'or, **17**, 460. — Influence de la chauffe du carbone sur la solubilité du phosphore dans les aciers, **18**, 19. — Dosage du phosphore dans l'acier et le fer forge (*Auckly*), **17**, 203. — Détermination du phosphore insoluble dans les minerais de fer, **18**, 1196. — Désoxydation par le phosphore des alliages fondus de cuivre, **18**, 1309.
- (IODURES DE). Prépr. Propr. de P^{III} , de P^{IV} , **17**, 842.
- PHOSPHORESCENCE. Méthode pour obtenir du sulfure de strontium triphosphorescent (*Mourelle*), **17**, 72. — Stabilité des sulfures de strontium phosphorescents, **17**, 1000. — Sur la phosphorescence du bois pourri (*Kustcher*), **17**, 1241.
- PHOSPHOREUX (Acide). Constitutifs éthers éthyliques, **18**, 948.
- PHOSPHOREUX (Oxyde). Prépr. Propr., **17**, 536.
- PHOSPHORIQUE (Acide). Action de l'acide phosphorique étendu sur les azotates en présence de l'éther, **17**, 503. — Examen critique du procédé de dosage de l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate de magnésium (*Lasue*), **17**, 823. — Séparation de l'acide phosphorique CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 dans les phosphates minéraux (*Lindet*), **17**, 1006. — Analyse mécanique des scories phosphatées basiques, **18**, 678. — Dosage volumétrique exact de l'acide phosphorique (*Christensen*), **18**, 251.
- PHOSPHORYLE (CHLORURE DE). Action H^2S et de H^2Se , **17**, 493. — Action de PH_3 en prés. de l'acide bromhydrique, **17**, 536. — Action de Fe , **17**, 721. — Action sur les anilides de l'acide *o*-sulfobenzoylique, **18**, 2.
- PHOTOMÉTRIE. Voy. LUMIÈRE.
- PHRÉNOSINE. Remarques sur le mode de Thodichum relatif à phrénosine (*Kassel*), **18**, 511.
- o*-PHTALALDÉHYDIQUE (Acide). Action des bases primaires et secondaires sur cet acide, **18**, 133.
- PHTALANIDE (β -BROMODIÉTHYL-). Prépr. Propr., **18**, 136.
- (VINYLÉTHYL-)SYNÉTH. Prépr. Propr. Chloroplatinate, chloraurate, picrate, **18**, 137.

PHTALANILE-O-CARBONIQUE (Acide). Prépar. Propr., **18**, 379.

PHTALANILIDE. Prépar. Propr. Dérivé diméthylé, **18**, 1087.

PHTALAZINE. Préparation d'une série de dérivés de la phthalazine, **18**, 146.

PHTALÉINE (ORCINE). Recherches sur les trois isomères, **18**, 375. — Préparation de l'orcine-phthaléine brute et séparation des isomères, α , β , γ , **18**, 376. — Propriétés, dibenzoates, diacétates et dérivés tétrabromés des isomères α , β , γ , **18**, 377, 378.

— (PHÉNOL-). Synthèse, propriétés et constitution du dérivé dibromé de l'éther diméthylé, **18**, 1268.

— (TÉTRABROMOPHÉNOL-). Prépar. des éthers quinoïdiques monoéthylé et diéthylé, **18**, 713.

PHTALÉINES. Recherches sur le groupe des phthaléines, **18**, 373, 375. — Dérivés quinoïdiques de la phénolphthaléine, **18**, 713.

PHTALIDE (BUTYL-). Format., **18**, 1235. — Propriétés et parfum du céleri, **18**, 1237.

— (DIÉTHYL-). Prépar. Propr. Dédoublement par les alcalis, **18**, 1160.

— (DITOLYL-). Nouveau mode de préparation, **17**, 969. — Saponification par la potasse alcoolique, **17**, 970.

— (HEXAHYDROBUTYL-). Format. Prop. odorantes du céleri, **18**, 1236.

— (α -MÉTHYL-). Prépar. Propr., **18**, 372. — Dérivés tétrachloré, nitré, amidé, **18**, 373.

— (MÉTHYLBENZYLIDÈNE-). Prépar. Prop., **18**, 562.

— (NAPHTYLMÉTHYLÈNE-). Prépar. Propr. Action du méthylate de Na, **18**, 35.

— (PHÉNYLTOLYL-). Modes de préparation, **17**, 977.

PHTALIMIDE (BROMÉTHYL-). Action de la diéthylamine, **18**, 135; — de l'éthylamine, **18**, 136; — de la méthylamine, de AzH_3 , **18**, 137.

— (MÉTHYL-). Format. Prop. **18**, 137. — β -OXÉTHYL-). Format. Propr., **18**, 136.

— (XYLÉNOXÉTHYL-). Prépar. Propr., **18**, 348.

PHTALIMIDINE (BENZYL-). Base colorée ($\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Az}^2$) qui en dérive, **18**, 380.

— (DIMÉTHYL-). Formation, **18**, 361.

— (NITROBENZYLIDÈNE-). Format. Prop., **18**, 380.

O-PHTALIQUE (Acide). Cet acide n'existe pas sous deux modifications (Graebe), **18**, 368; (Wheller), **18**, 457. — Sur un nouveau dérivé de l'acide phthalique, **18**, 1001. — Structure des éthers composés de l'acide phthalique, **18**, 1002. — Eau de cristallisation de quelques phtalates, **18**, 1213.

PHTALIQUE (Anhydride α -MÉTHYL-). Réaction sur l'acide phénylacétique en prés. d'acétate de sodium, **18**, 561.

PHTALISO-IMIDE (PHÉNYL-). Prépar. Prop., **17**, 384.

PHTALOMÉTHIMIDINE (MÉTHYLÈNE-). Prépar. Propr., **18**, 360.

PHTALOPHOSPHINIQUE (Acide MÉTHYL-). Prépar. Propr. Sel de Ag, **18**, 766.

PHTALOPSEUDOCUMIDIDE. Prépar. Propr., **18**, 1067.

O-PHTALYLE (CHLORURES D'). Action du chlorure symétrique sur l'acide o-aminobenzoïque, **18**, 379. — Action du chlorure dissymétrique sur l'aniline, sur l'eugénol, **18**, 1002.

— (PEROXYDE D'). Action des acides sur ce corps, **18**, 1267.

— (TÉTRACHLORURES D'). Synthèses au moyen du tétrachlorure dissymétrique, **17**, 873; action sur le benzène en présence de AlCl_3 (Haller et Guyot), **17**, 875. — Synthèses au moyen du tétrachlorure dissymétrique (Guyot), **17**, 966, 982.

PHYSIOLOGIQUES (Actions). Action physiologique de quelques dérivés de la santonine, **18**, 297; — de l'érythropléine, **18**, 500; — de l'acide aminosulfonique, **18**, 651. — Action toxique de l'acétylène, **18**, 655. — Action physiologique des couleurs tirées de la houille, **18**, 686; — de la cytosine, **18**, 728; — de l'o-bromo-p-éthoxyphénylsuccinimide, **18**, 1039; — de la cotarine, **18**, 1232; — de l'aldéhyde salicylique, de son oxime et de l'acétosima, **18**, 1237.

PHYTOSTÉRINE. Les réactions colorées de la cholestérine s'appliquent aux différentes phytostérines, à l'onocol et à ses dérivés, **18**, 1118.

α -PICOLINE [ou α -méthylpyridine]. Dérivés divers, **18**, 1171. — Condensation avec le pipéronal, **18**, 1175.

— (β -AMINO- α - γ -DIOXY-). Prépar. Propr., **18**, 1171.

— (β -NITRO- α - γ -DIOXY-). Prépar. Propr. Réduction par $\text{Sn} + \text{HCl}$, **18**, 1171.

— (PIPÉRONYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, picrate, dibromure, réduction, **18**, 1175.

— (TRIOXY-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, **18**, 1172.

PICOLIQUE (Acide). Nom donné à l'acide α -pyridinecarbone.

— (Acide α -CHLORO- γ -MÉTHYL-). Prépar. Propr., **18**, 1103.

— (Acide β -p-TOLUYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, sel d'argent; action de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine, **18**, 1336.

PICRAMIDE. Réduction par $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ et Sn granulé, **18**, 714.

PICRIQUE (Acide) [ou trinitrophénol]. Son absorption par la soie, **18**, 298.

PICRONOLIQUE (Acide). Nom donné par Knorr à la *p*-nitrophényl-1-méthyl-3-nitro-4-pyrazolone-5, pour rappeler la similitude de ses propriétés avec celles de l'acide picrique, **18**, 357. — Combinaison de ce corps avec l'éthanolamine et la diéthanolamine, **18**, 357.

PIERRES. Pierre artificielle résistante aux alcalis, à HCl, aux sulfures alcalins en fusion, **18**, 1067.

PILES. Voy. COUPLES VOLTAÏQUES.

PILOCARPIDINE. Son extraction et sa séparation de la pilocarpine, **17**, 556. — Propriétés, **17**, 560. — Azotate, chlorhydrate, salicylate, picrate, iodométhylate, etc., **17**, 561, 564. — Action des alcalis fixes, **17**, 566. — Structure, **17**, 569. — Isomérisation avec la pilocarpine, **17**, 702. — Chloroplatinate, **17**, 704.

PILOCARPIDIQUE (Acide). Formation, **17**, 567. — Propriétés, **17**, 568.

PILOCARPINE. Son extraction et sa séparation de la pilocarpidine, **17**, 556. — Propriétés, **17**, 557. — Azotate, chlorhydrate, sulfate, chloraurates, etc., **17**, 558, 564. — Action des alcalis fixes, **17**, 566. — Formule de structure, **17**, 569. — Isomérisation avec la pilocarpidine, transformation en pilocarpidine, **17**, 702. — Chloroplatinate, **17**, 704.

PILOCARPIQUE (Acide). Mode de formation, **17**, 566. — Propr. Transformat. en pilocarpine, **17**, 568.

PIMÉLIQUE (Acide α -MÉTHYL-) [ou méthyl-2-heptanedioïque-1.7]. Prépar. Propr. Ether diéthylique, dianilide, **18**, 786.

— (Acide β -MÉTHYL-) [ou méthyl-3-heptanedioïque-1.7]. Propr. Sel de Ca, éther diéthylique, dianilide, transformation en β -méthylcyclohexanone, **18**, 786, 895.

— (Acide γ -MÉTHYL-) [ou méthyl-4-heptanedioïque-1.7]. Prépar. Propr. Ether diéthylique, dianilide, transformation en γ -méthylcyclohexanone, **18**, 786.

PINACOLINE [ou diméthyl-3.3-butanone-2]. Condensation avec la benzaldéhyde et preuves à l'appui de sa constitution cétonique, **18**, 1323.

— (BENZYLIDÈNE-). Prépar. Propr. Action de l'hydroxylamine, du brome; condensation avec l'éther malonique sodé, **18**, 1323.

PINARINE. Prépar. Propr., **18**, 485.

PINÈNE. Passage du pinène au terpinéol et à la terpine (Baeyer), **18**, 480. — Oxydation du pinène et rupture du noyau, **18**, 481. — Le tricyclène, nouveau terpène dérivé du

dibromure de pinène (Godlewski et Wagner), **18**, 722. — Recherches sur le pinène confirmées par les travaux de Baeyer sur le groupe de terpènes (Tiemann et Semmler), **18**, 929.

PINOLGLYCOL. Action de l'anhydride acétique, **18**, 1339.

α -**PINONIQUE**. Formule de constitution, oxydation, **18**, 483. — Oximes isomères de l'acide α -pinonique (Baeyer), **18**, 485.

I-PINONIQUE (Acide). Prépar. Propr. Pouvr. rotatoire, oxime, semicarbazone, transformat. en méthylheptanonolide (Tiemann et Semmler), **18**, 909.

PINOYLFORMIQUE (Acide). Formule de constitution, oxydation, **18**, 483. Réduction par l'amalgame de sodium, **18**, 486.

α -**PIPÉCOLINE (PIPÉRONYL-)**. Prépar. Propr. Picrate, etc., **18**, 1175.

PIPÉCOLIQUE (Acide). Prépar. Dédoublément en ses deux composés optiques, **18**, 1335.

PIPÉRAZINE. Préparation et propriétés des pipérazines substituées, les formes isomériques, **18**, 883. Sulfate acide et acétate, combinaisons avec CS₂, avec COCl₂, avec benzaldéhyde, avec le méthanal, **18**, 1108.

— (DIACÉTYL-) Prépar. Propr., **18**, 111.

— (2.5-DIMÉTHYL-) Prépar. Propr. Séparation et sels des modifications isomériques α et β , **18**, 883.

— (DIMÉTHYLÉTHYL-) Prépar. Propr. Sels dérivés dinitrosés et dibenzoylés isomères α et β , **18**, 887.

— (AZ-DI-M-TOLYL-) Prépar. Propr., **18**, 1066.

— (TÉTRAMÉTHYL-) Prépar. Propr. Chlorhydrate, dérivés dinitrosés et dibenzoylés des isomères α et β , **18**, 888.

— (TRIMÉTHYL-) Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, picrate dérivés dibenzoylés et dinitrosés isomères α et β , **18**, 886.

PIPÉRIDINE. Action sur le phénate γ -chloropropyle, **18**, 141. — Recherches stéréochimiques dans la série de pipéridine (Harriss), **18**, 493, 8.

— Synthèses dans la série de pipéridine (Ahrens), **18**, 721. Combinaisons mercuriopipéridique, **18**, 974. — Produit d'addition au l'éther oxalocitronellonique, **18**, 9.

— Nouvelle synthèse de la pipéridine et de ses homologues β -alcoyl (Granger), **18**, 1103.

— (*p*-AMINOTRIMÉTHYL-) Formalité des réactions de deux bases isomériques, **18**, 493.

— (γ -BROMOPROPYL-) Prépar. Propr. Transformat. isomérique, **18**, 141.

- ($\alpha\alpha'$ -DIPHÉNYL-). Prép. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, **18**, 1174.
- (AZ-MÉTHYLOXYÉTHYLÈNE) [ou Az-méthylpipécolylalkine]. Formation. Propr., **18**, 802. — Chlorhydrate, chloraurate, iodométhylate, chlorométhylate, etc., action de HCl à haute températ. (*Lipp*), **18**, 803. — Réclamation de Ladenburg, **18**, 1014.
- (AZ-MÉTHYL- α -VINYL-). Préparat. Prop. Chlorhydrate, chloroplatinate, chloraurate, picrate, etc., **18**, 803.
- (γ -PHÉNOXYPROPYL-). Prép. Propr. Picrate, **18**, 141.
- (β -PROPYL-). Dédoublément de la base synthétique en ses composants actifs, **18**, 1175.
- PIPÉRIDINIUM (ÉTHYLPROPYL-). Modifications énantiomorphes de l'iodure, **18**, 1026.
- PIPÉRONAL [ou aldéhyde méthyléno-protocatéchique]. Dérivés divers, **17**, 616. — Produits de condensation avec la *p*-phénéthidine et avec la méthylphénylhydrazine asymétrique, **18**, 34. — Condensation avec le chloracétylpyrogallol, **18**, 58; — avec le naphthocétocoumarane, **18**, 1030.
- PISSONITE. Production artificielle, **17**, 323.
- PIVALIQUE (Acide PHÉNYLOXY-). Oxydation par $\text{MnO}^{\cdot\cdot}\text{K}$, **18**, 1037.
- PLATINE. Nouveau sel platineux mixte, **17**, 955. — Composés halogénés mixtes du platine, **18**, 538. — Classe particulière de combinaisons du platine et platooxalates isomères, **18**, 693. — Composés ammoniacaux du platine, **18**, 829.
- (AMALGAME DE). Préparation et son application à la chimie analytique, **18**, 88.
- PLOMB. Son dosage volumétrique (*Lesœur et Delsaux*), **17**, 49. — Sa séparation d'avec les autres métaux, **17**, 52. — Méthode de dosage colorimétrique du plomb appliquée au dosage du soufre dans le fer, l'acier et la fonte (*Lucas*), **17**, 150. — Sels haloïdes doubles de plomb et d'ammonium, **17**, 346 à 356. — Détermination volumétrique du plomb (*Longi et Bonavia*), **18**, 203. — Séparation du plomb d'avec le bismuth, **18**, 625. — Détermination du plomb dans les minéraux (*Giorgis*), **18**, 953. — Réactions entre le plomb et les oxydes du soufre, **18**, 983. — Détermination du plomb dans les minerais de plomb, **18**, 1197.
- (ACÉTATE DE). Précipitation du plomb par Zn, Al, Fe, **17**, 276-281.
- (CHLORO-IODURES DE). Sur les prétendus chloro-iodures de Pb, **18**, 431.
- (CHLORURE DOUBLE DE Rb ET DE). Prép. Propr., **18**, 616.
- (IODURE DOUBLE DE K ET DE). Décomposition par l'eau, **18**, 1066.
- (OXYDES DE). Dissociation du minium, **17**, 466. — Variations de composition du minium, **18**, 983.
- POIDS ATOMIQUES. Succession des poids atomiques des corps simples (*De launey*), **17**, 153. — Poids atomique du cérium (*Wyruboff et Verneuil*), **17**, 683. — Poids atomiques de l'azote, du chlore, de l'argent (*Leduc*), **17**, 923. — Détermination des poids atomiques de Ag, Hg, Cd par la méthode électrolytique, (*Lepley-Hardin*), **18**, 180. — Poids atomique du tellure (*Chikashige*), **18**, 326. — Nouvelle détermination du poids atomique du zinc (*Richards et Rogers*), **18**, 432. — Poids atomiques de l'azote et de l'arsenic (*Hibbs*), **18**, 613. — Rapport des poids atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène (*Morley*), **18**, 665. — L'unité des poids atomiques (*Seubert*), **18**, 689; (*Küster*), **18**, 817. — La base des poids atomiques (*Brauner*), **18**, 817. — Quatrième rapport du comité des poids atomiques (*Clarke*), **18**, 1185. — Etudes sur les poids atomiques (*Rydberg*), **18**, 1283.
- POIDS MOLÉCULAIRES. Poids molécul. de la nitramine, **18**, 429. — Détermination du poids molécul. des liquides homogènes, **18**, 641. — Rapport entre les poids moléculaires et spécifiques des corps solides et liquides, **18**, 946. — Poids molécul. du ferrocyanure d'éthyle, **18**, 1069. — Sur la détermination des poids moléculaires (*Beckmann*), **18**, 1286.
- POINTS DE CONGÉLATION. Sur le point de congélation du lait de vache (*Bordas et Génin*), **17**, 333, 463; (*Winter*), **17**, 570, 772, 999, 1050; (*Ham-burger*), **17**, 640; (*Ponsot*), **17**, 673, 757, 840; (*Béchamp*), **17**, 674; (*Carlinfanti*), **18**, 1237. — Influence de la surfusion sur le point de congélation des dissolutions de chlorure de sodium et d'alcool (*Raoult*), **17**, 639. — Point de congélation des liquides de l'organisme (*Ponsot*), **17**, 759. — Abaissement du point de congélation de $\text{MgCl}^{\cdot\cdot}$. $6\text{H}^{\cdot\cdot}\text{O}$ déterminé par l'addition de substances étrangères, **18**, 948. — Abaissement maximum du point de congélation de divers mélanges (*Paterno et Ampola*), **18**, 1186. — Dépres-

- sion moléculaire d'un mélange de deux corps non électrolytes dissous dans l'eau, **18**, 1187. — Vérification expérimentale de la constante de van't Hoff dans le cas des solutions très diluées (Wildermann), **18**, 1187. — Voy. aussi CRYSCOPIE.
- POINTS D'ÉBULLITION. Points d'ébullit. des acides halogénés, **18**, 823. — Appareil simple pour la détermination des points d'ébullition (Jones), **18**, 1185.
- POINTS DE FUSION. Sur le point de fusion des corps organiques (Franchimont), **17**, 1031. — Point de fusion des acides succiniques et glutariques substitués, **18**, 14; — des acides halogénés, **18**, 823. — Points de fusion rectifiés des acides *m*-chloro-*p*-oxybenzoïque et *m*-aminoanisique (Auwers), **18**, 1084.
- POINTS DE SOLIDIFICATION. Le point de solidificat. des alliages du zinc, **18**, 982.
- POISSONS. Poissons fermentés et bases de putréfaction qui s'y trouvent, **18**, 940. — Composition du poisson cuit, **18**, 1353.
- POLYMERISATION. Relation entre la polymérisation des corps liquides et leur pouvoir dissociant sur les électrolytes, **18**, 327. — Polymérisation des carbures éthyléniques (Kondakoff), **18**, 95, 626, 628. — Polymère de l'isoallylamine, **18**, 342.
- POLYMORPHISME. Sur le polymorphisme des chlorhydrates des diphenyloxéthylamines, **18**, 1328.
- POMPES. Pompe de Sprengel automatique, **18**, 513. — Pompe à mercure avec dispositif pour la détermination des gaz du sang, **18**, 689. — Nouvelle trompe à eau (Weitzel), **18**, 817.
- POTASSIUM. Spectre du potassium (de Gramont), **17**, 781. — Simplification de la méthode de Schweitzer-Langwitz pour la détermination du potassium, **18**, 952.
- (AMINOFUMARAMIDOATE DE). Prépar. Conversion par hydrogénation en isoasparagine potassique, **17**, 61.
- (ANTIMONIOTUNGSTATE DE). Prépar. Analyse, **17**, 170.
- (AZOTURE DE). Emploi de Az^{K} pour la séparation du thorium des autres terres rares, **18**, 197.
- (BENZYLNITROSAMINOSULFONATE DE) [ou benzylsulfonitrosamate]. Format. Propr. Décomposition par l'eau et par les acides, action de H_2 , action de l'éthanol, **18**, 879.
- (BICHROMATE DE). Préparation par l'électrolyse, **18**, 322.
- (BITARTRATE DE). Son dosage dans les vins, **17**, 626.
- (CARBONATE DE). Hydrate formé par ce sel et sa dissociation, **17**.
- (CHLOROPLATINITE DE). Nouvelle mode de préparation, **18**, 1027.
- (COBALTCYANURE DE). Action de l'acide azotique, **17**, 955.
- (HYDRATE DE). Purification de potasse à l'alcool, **18**, 1249.
- (IODURE DE). Sa réaction avec l'acide hypochloreux (E. et H. A. menko), **18**, 85; (Selivanoff), **17**, 737.
- (NITROSOSULFATE DE). Prépar., **17**, 619. — Réduction par l'amalgame de sodium, **18**, 620.
- (PERCARBONATE DE). Prépar. Propr., **18**, 825.
- (PERMANGANATE DE). Son action sur les alcools polyatomiques et leurs dérivés, **17**, 100. — Action sur le bromure cuivrique, **17**, 723. — Dosage de la mat. organique de l'au moyen de MnO^{K} , **17**, 888. Procédés pour déterminer le titre MnO^{K} , **18**, 89. — Préparation de l'électrolyse, **18**, 321.
- (PHÉNYLHYDRAZINEDI-SULFONATE DE). Modes de préparation et réactions diverses, **18**, 856.
- (PLATONITRITE DE). Action de l'acide oxalique, **17**, 955. — Quelques produits d'addition, **18**, 1.
- (PLATOXALONITRITE DE). Prépar. Propr., **17**, 955.
- (RUTHÉNOCYANURE DE). Prépar. Propr., **18**, 202.
- (SÉLÉNIATE DE). Etude comparative de ce sel avec les sélénates de rubidium et de césium, **18**, 1.
- (SULFITE DE). Action sur quelques combinaisons diazoïques, **18**, 3.
- (SULFOANTIMONITES DE). Prépar. Propr., **17**, 842.
- (TETRAMÉTAPHOSPHIMATE DE). S. dipotassique et tétrapotassique, **17**, 191.
- (TUNGSTOBITARTRATE DE). Prépar. Propr., **18**, 110.
- POTENTIEL. Sur le potentiel de l'acide azotique (Jale), **18**, 80. — Différences de potentiel entre gaz et liquides (Kenrick), **18**, 610. — Force électromotrice et équilibre de part (Luther), **18**, 610; (Buchener), **17**, 611. — Différences de potentiel la surface de contact de solutions diluées (Tower), **18**, 622. — Sur les piles irréversibles, **18**, 622.
- POURPRE DE CASSIUS. Origine de couleur, **18**, 830.
- POUVOIR CALORIFIQUE. Voy. CHALEUR DE COMBUSTION.
- POUVOIR ROTATOIRE. Lumière jaune pour polarimètre, **17**, 584. — Ind.

ence de l'isomérisation sur le pouvoir rotatoire, **18**, 70. — Remarques sur un mémoire de Walden relatif à la formecristalline des solides qui sont doués du pouvoir rotatoire en solution (*Traube*), **18**, 177. — Substances douées du pouvoir rotatoire à l'état cristallisé et en solution (*Pope*), **18**, 178. — Corps cristallisés doués du pouvoir rotatoire et conservant cette propriété à l'état pulvérulent (*Landolt*), **18**, 178. — Pouvoir rotatoire de l'acide gallotannique, **18**, 250. — Pouvoirs rotatoires comparés des dibenzoyl- et ditoluyloxytartrates, **18**, 424. — Pouvoir rotatoire de la méthyllartrimide, **18**, 426. — Sur la forme cristalline des corps qui sont doués de pouvoir rotatoire (*Walden*), **18**, 519. — Forme cristalline des corps actifs (*Traube*), **18**, 641. — Pouvoir rotatoire des solutions aqueuses d'acide aspartique, **18**, 644. — Pouvoir rotatoire de stéréoisomères, **18**, 659. — Influence des liaisons sur le pouvoir rotatoire, **18**, 820. — Variations du pouvoir rotat. dans la série des éthers amyliques des acides glycérique, diacétylglycérique et dibenzoylglycérique actifs et inactifs, **18**, 834. — Pouvoir rotatoires des bornéols et isobornéols dextrogyres et lévogyres, **18**, 926. — Rotation spécifique du maltose et de l'amidon soluble, **18**, 936. — Relation entre le pouvoir rotatoire spécifique et le pouvoir réducteur des produits de l'hydrolyse de l'amidon par la diastase, **18**, 936; méthodes expérimentales employées, **18**, 937. — Polarisation rotatoire dans les sels dissous (*Crompton*), **18**, 1127. — Inversion optique du camphre, **18**, 1184. — Phénomènes thermiques accompagnant les variations du pouvoir rotatoire des solutions fraîchement préparées de certains hydrates de carbone, **18**, 1190.

PRÉCIPITATIONS. Recherches sur les précipitations métalliques (*Senderens*), **17**, 271; remarques sur cette note (*Tommasi*), **17**, 440. — Précipitation du chlorure cuivrique par l'aluminium; réponse aux remarques de M. Tommasi (*Senderens*), **17**, 584. — Sur la précipitation des sels, **18**, 661. — Combinaisons organiques qui empêchent la précipitation des hydrates insolubles de fer, de nickel et de cuivre, **18**, 692.

PRESSION. Influence de la pression sur la solubilité, **18**, 819; — sur la vitesse de réaction (*Rothmund*), **18**, 612; — sur la vitesse

de réaction dans les systèmes liquides homogènes, **18**, 1058. — Décomposition des sels d'argent par la pression, **18**, 1194.

PRESSION OSMOTIQUE. Mesure de la pression osmotique de deux solutions très étendues (*Ponsot*), **17**, 773. — Relation entre la pression osmotique et la loi des masses actives, **18**, 819. — Détermination des pressions osmotiques par des mesures de tensions de vapeur, **18**, 1058. — Sur la théorie de la pression osmotique (*Crompton*), **18**, 1121. — Pressions osmotiques de l'éther et du chloroforme dans les cellules nerveuses pendant la narcose, **18**, 1285.

PROCES-VERBAUX DES SÉANCES : **17**, 97, 161, 257, 337, 385, 433, 436, 465, 545, 577, 579, 641, 673, 737, 769, 1009, 1012.

— (**SECTION DE NANCY**) : **17**, 1, 209, 341, 389, 581.

PRODUITS D'ADDITION ET COMBINAISONS MOLÉCULAIRES. Produit d'addition de méthanal et d'amarine, **17**, 864. — Combinaison moléculaire de diphenylanthrone et de nitrobenzène, **17**, 879. — Produits d'addition de la phénylcoumaline avec les diphenols, **18**, 301. — Combinaison moléculaire de l'acide dextro-camphorique avec l'acétone, **18**, 403. — Produit d'addition du chlorure de benzoyle à l'antipyrine, **18**, 473. — Combinaison moléculaire du bromhydrate d'o-toluidine avec le benzène, **18**, 550. — Produit d'addition de la santonine avec l'acide azotique, **18**, 593. — Combinaison molécul. d'acide caféinedicarbonique et d'acide acétique, **18**, 646. — Produits d'addition rencontrés pour divers sels de platine, **18**, 693. — Produit d'addition de 1.3.7-triméthyluramile et de bisulfite de méthylamine, **18**, 700. — Produits d'addition du platonitrite de potassium, **18**, 828. — Produits d'addition colorés formés par l'éthylate de sodium avec quelques dérivés nitrés de la série aromatique, **18**, 841. — Produit d'addition de la méthylquinaldène avec l'iodeure de méthyle, **18**, 972; — avec le chlorure de benzoyle, **18**, 973. — Produits d'addition des oximes avec certains sels métalliques, **18**, 1061. — Produit d'addition de l' α -naphthoquinone avec le pyrogallol, **18**, 1089; — de la bromacétophénone avec la strychnine, **18**, 1112; — de l'aniline avec l'éther dicarboxylglutaconique, **18**, 1161. — Produits d'addition des anilides, **18**, 1161. — Produits d'addition halogénés de la

- pyridine, **18**, 1170. — Théorie des combinaisons moléculaires (Werner), **18**, 1297.
- PROPANAL-3 (MÉTHYL-2) [ou aldéhyde isobutylique]. Action de l'acide azotique, **18**, 204. — Action de la potasse et d'une solution saturée de CO^2K^2 , **18**, 330; — de la soude alcoolique, **18**, 332.
- PROPANAMIDE. Préparation du monochlorhydrate, **17**, 57. — Nitration de l'amide, **17**, 1044.
- (*p*-NITROPHÉNYL-). Prépar. Propr., **17**, 1044.
- PROPANE (CHLOROMÉTHOXY-). Action sur les éthers cyanacétique et malonique en prés. d'éthylate de sodium, **18**, 1104.
- (DITHIÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 1261.
- (TRIPLÉNYL-). Format. Propr., **18**, 367.
- PROPANEDINITRILE [ou nitrile malonique]. Prépar. Propr. Action du brome, **18**, 211. — Dérivé argentin, **18**, 212. — Action des éthers chlorocarboniques et des iodures alcooliques en prés. d'alcool sodé, **18**, 213.
- (BROMO-). Prépar. Propr., **18**, 211.
- (DIBROMO-). Prépar. Propr., **18**, 212.
- (DIÉTHYL-). Prépar. Propr. Action de l'éthylate de sodium, **18**, 212.
- (DIMÉTHYL-). Prépar. Propr., **18**, 212.
- PROPANEDIOL-1.3 (AMINO-2) [ou aminoglycérine]. Prépar. Chlorhydrate, **18**, 1073. — Prépar. Propr. Chlorhydrate, sulfate, oxalate, **18**, 1205.
- (AMINO-2-MÉTHYL-2-) [ou isobutylglycolamine]. Propr. Oxalate, sulfate, chlorhydrate, **18**, 1206.
- (AMINO-2-MÉTHYLOL-2-) [ou amino-isobutylglycérine]. Prépar. Propr. Iodhydrate, **18**, 1073, 1205. — Chlorhydrate, sulfate, oxalate, dérivés triscétylé et tétracétylé, **18**, 1206.
- (BROMO-2-NITRO-2-). Préparation, **17**, 1036.
- (MÉTHYL-2-HYDROXYLAMINO-2-) [ou isobutylglycol- β -hydroxylamine]. Prépar. Propr. Picrate, oxalate, oxydation par HgO , **18**, 1205.
- (MÉTHYLOL-2-HYDROXYLAMINO-2-) [ou isobutylglycéril- β -hydroxylamine]. Prépar. Propr. Oxalate, picrate, dérivé nitrosé et son éther méthylique, action de HgO , **18**, 1072.
- (NITRO-2-MÉTHYL-2-) [ou glycol nitro-isobutylique]. Prépar, **17**, 461, 1035.
- (NITRO-2-MÉTHYLOL-2) [ou nitro-isobutylglycérine]. Réduction par l'amalgame de sodium en prés. de $(\text{SO}^2)^2\text{Al}^2$, **18**, 1072.
- PROPANENITRILE (BENZOYL-). Format. Hydrazone, **18**, 1146.
- PROPANOÏQUE (Acide α -ACÉTYL-3- β -PHÉNYL-). Prépar. Propr. Éther éthylique, **18**, 1143.
- (Acide ALLYLTHIOHYDANTOÏNE-2-). Prépar. Propr. Sel de Ba, **18**, 1146.
- (Acide BENZOYL-). Action de l'phénylcarbonimide, **17**, 341. — Préparation de l'acide, **17**, 583.
- (Acide DIMÉTHYLTHIOHYDANTOÏNE-2-). Prépar. Sel de Ba, **18**, 1146.
- (Acide MÉTHYLXYANO-). Prépar. Propr. éther éthylique, converti en acide pyrotartrique, **18**, 783.
- (Acide *p*-NITROBENZENAZO-3-ET DROXYAMIDO-). Prépar. Propr. Sel de Cu, **18**, 1316.
- (Acide α -PHÉNOXYL-). Action de l'phénylcarbonimide, **17**, 361.
- (Acide PHÉNYLXYANO-). Prépar. Propr. Sels, éther éthylique, conversion en acide phénylsuccinique, **17**, 782.
- (Acide PHÉNYLTHIOHYDANTOÏNE-2-). Propr. Sel de Ba, **18**, 1146.
- (Acide THIOHYDANTOÏNE-2-). Prépar. Propr. Sels de Ba, Cu, converti par la baryte en acide sulfhydrique pyrotartrique, **18**, 1139. — Transformation en acide sulfopyrotartrique, **18**, 1140.
- PROPANOL-1 (BROMO-2-NITRO-2-). Prépar. Propr., **17**, 1033.
- (CHLORO-2-NITRO-2-). Prépar. Propr., **17**, 1033.
- (IODO-3-). Prépar. Propr. Éthanoate, **17**, 1036.
- (MÉTHYL-2-) [ou alcool isobutylique]. Action de l'éther tétrachloré, **18**, 832.
- (NITRO-2-) [ou alcool nitropropylique]. Prépar., **17**, 461, 1035.
- (NITRO-3-). Prépar. Propr. Dérivés divers, **17**, 1035. — Éthanoate, **17**, 1037.
- PROPANOL-2 [ou alcool isopropylique]. Prétendus hydrates de cet alcool, **18**, 1131.
- PROPANOL-2-OÏQUE (Acide) [ou éthyl déno lactique, ou lactique ordinaire]. Procédés de titrage, **18**, 1136.
- (Acide BENZOYL-). Action de l'phénylcarbonimide, **17**, 362.
- PROPANOL-3-OÏQUE (Acide 3.3-DIMÉTHYL-). Coefficient d'affinité, **18**, 313.
- (Acide 2.2-DIMÉTHYL-3-ÉTHYL-). Coefficient d'affinité, **18**, 311.
- (Acide α -DIMÉTHYL-3-FURYL-). Synthèse, propriétés, éther éthylique, **18**, 1060.
- (Acide 2.2-DIMÉTHYL-3-MÉTHYL-). Coefficient d'affinité, **18**, 312.

- (Acide 2.2-DIMÉTHYL-3-ISOBUTYL-). Coefficient d'affinité, **18**, 312.
- (Acide 2.2-DIMÉTHYL-3-ISOPROPYL-). Coefficient d'affinité, **18**, 312.
- (Acide 2.2-DIMÉTHYL-3-PHÉNYL-). Coefficient d'affinité, **18**, 312.
- (Acide 2-ÉTHYL-3-PHÉNYL-). Coefficient d'affinité, **18**, 312.
- (Acide 2-ISOPROPYL-3-PHÉNYL-). Coefficient d'affinité, **18**, 313. — Prépar. Propr. Ether éthylique, sel de Ag, décomposit. par SO^4H^+ , **18**, 997.
- (Acide 2-MÉTHYL-3-PHÉNYL-). Coefficient d'affinité, **18**, 313. — Prépar. Propr. Sel de Ag, décomposition par SO^4H^+ , **18**, 997.
- (Acide 2.2.3.3-TÉTAMÉTHYL-). Coefficient d'affinité, **18**, 314.
- (Acide 2.2.3-TRIMÉTHYL-). Coefficient d'affinité, **18**, 311.
- (Acide 2.3.3. TRIMÉTHYL-). Coefficient d'affinité, **18**, 313.
- (Acide 2.3.3-TRIPHÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 368.
- PROPÈNE (1.4-ÉTHOXY- α -NAPHTYL-). Prépar. Propr. Picrate, **17**, 815.
- (1.4-MÉTHOXY- α -NAPHTYL-). Prépar. Propr. Picrate, dibromure, **17**, 814.
- (α -NAPHTYL-). Prépar. Propr. Picrate, dérivé carboxylique, **17**, 813.
- PROPÈNECARBONIQUE (Acide α -NAPHTYL) Prépar. Propr., **17**, 813.
- PROPIOLIQUE (Acide p -MÉTHOXYPHÉNYL) Prépar. Propr., **17**, 512.
- (Acide MÉTHYLKÉNOXYPHÉNYL-). Prépar. Propr., **17**, 617.
- PROPIONYLE (ACÉTYL-). Format. Dioxime, **18**, 1136.
- (CHLORURE D' α -BROMO-). Action sur le benzène en prés. de AlCl^3 , **17**, 69.
- (CHLORURE DE β -CHLORO-). Action sur le benzène en prés. de AlCl^3 , **17**, 79.
- (CHLORURE DE DIBROMOPHÉNYL-). Action sur le benzène en prés. de AlCl^3 , **17**, 957.
- (FLUORURE DE). Modes de préparation, propriétés, **17**, 59.
- PROPIONYLTHIOCARBONIMIDE (α -BROMO-) Préparat. Action sur l'*o*-toluidine, la méthylaniline, la benzylaniline, **18**, 1034.
- PROPYLAMINE. Racémate acide, **18**, 339.
- (p -BROMO-). Prépar. Propr. Bromhydrate, **18**, 342.
- (β -CHLORO-). Chlorhydrate, picrate, **18**, 341.
- (β -IODO-). Iodhydrate, picrate, **18**, 342.
- (MÉTHYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, chloraurate, méthylpropyldithiocarbamate, **18**, 118.
- (NITROSOMÉTHYL-). Prépar. Propr., **18**, 118.
- (PHÉNYL-). Formation par réduction de l' ω -cyanacétophénone, **18**, 1156.
- PROPYL- β -NAPHTYL- α -CÉTONE. Propr. Hydrazone, **17**, 313.
- PROPYLPHÉNYL- α -CÉTONE. Prépar. Propr. de l' α -naphthalide, de la β -naphthalide, de la m -xylyde, **17**, 78.
- (BROMO-). Prépar. Propr. Action de l'ammoniaque alcoolique, de l'hydroxylamine, des amines aromatiques, **17**, 76.
- PROPYLTHIOCARBONIMIDE [ou propyl-sénévol]. Modes de préparation, **18**, 226.
- PROTAGON. Recherches sur le protagon de la matière cérébrale, **18**, 125.
- PROTÉIQUES (Matières). Le philothion est le corps protéique prévu par M. Bertrand dans la constitution des oxydases (*de Roy-Pailhade*), **17**, 756. — Sur les matières protéiques solubles dans l'alcool provenant du blé et de quelques autres céréales (*Teller*), **18**, 512.
- PROTOCATÉCHIQUE (Acide m -BROMO-). Action de l'acide azotique étendu **18**, 458. — Prépar. Propr. dérivé diacétylé, éther méthylique, **18**, 464.
- PROTOCATÉCHIQUE (Aldéhyde). Condensation avec le naphthocécocoumarane, **18**, 1090; — avec l'indanedione, **18**, 1091.
- PSEUDOACONINE. Format. Propr. Sels, **18**, 931.
- (VÉRATRYL-). Prépar. Propr. Bromhydrate, azotate, chloraurate, **18**, 931.
- PSEUDOACONITINE. Extract. Propr. Sels, hydrolyse, conversion en pyropseudoaconitine, **18**, 931.
- PSEUDOBAPTIGÉNINE. Format. Dérivé monoacétylé, **18**, 1344.
- PSEUDOBAPTISINE. Propr. Dédoublément par SO^4H^+ , par NaOH , **18**, 1344.
- PSEUDOCUMÈNE. Action du chlorure d'éthylalxyle en prés. de AlCl^3 , **17**, 369. — Hydrogénation par IH , **18**, 1037.
- (*o*-DIAMINO-). Action du chlore, **18**, 1009.
- (PHOSPHINO-). Format. Propr., **18**, 766.
- PSEUDOCUMÉNOL (BROMURE DE DI-BROMO-). Sa constitution et celle de ses dérivés, **18**, 244, 843. — Action du sulfure de sodium, de l'isobutyrate de potassium, **18**, 247. — Dérivés monoacétylés et diacétylés, **18**, 843. — Action de l'anhydride acétique et de l'isobutyrate d'argent

- ou de l'anhydride isobutyrique et de l'acétate d'argent, **18**, 764.
- (BROMURE DE MONOBROMO-). Dérivés acétylés et isobutyrylés, **18**, 843. — Prépar. Propr. Action du brome, **18**, 844.
- PSEUDOCUMYLPHOSPHINEUX (Acide). Propr. Sels, **18**, 764.
- PSEUDOCUMYLPHOSPHINIQUE (Acide). Propr. Action du brome, du chlore, anhydride, sels, éther diphenylique-chlorure monophénylique, dianilide, chlorure, bromure, hydrate de trianilidopseudocumylphosphonium, **18**, 764.
- (Acide CHLORO-). Prépar. Propr. Sel acide de phényldrazine, **18**, 765.
- (Acide DINITRO-). Prépar. Propr. Sels acides d'aniline, de phénylhydrazine, **18**, 765.
- (Acide NITROCHLORO-). Prépar. Propr. **18**, 765.
- PSEUDOGABORINE. Extraction, propriétés, azotate, chlorhydrate, **17**, 553.
- PSEUDOMORPHINE. Ses relations avec la morphine et avec la méthylpseudomorphine, **18**, 804.
- (MÉTHYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, sulfate, diiodométhylate, dérivé tribenzoylé, **18**, 805.
- (TRIACÉTYL-). Propr. Chlorhydrate, **18**, 805.
- PSEUDOPHÉNYLACÉTIQUE (Acide). Formation et constitution de l'amide; sa saponification par la potasse, **18**, 996.
- PSEUDOPHILOCARPINE. Extraction, propriétés, azotate, chlorhydrate, **17**, 554.
- PSEUDOSACCHARINE. Prépar. Propr. du chlorure et sa condensation avec le benzène en présence de $AlCl_3$, **18**, 385. — Condensat. du chlorure avec la diméthylaniline en prés. de $AlCl_3$, **18**, 386.
- PSEUDOTROPIGÉNINE. Prépar. Propr. Oxydation par l'acide chromique, constitution, **18**, 62. — Chloraurate, chloroplatinate, **18**, 63. — Mode de formation de la pseudotropigénine, **18**, 495.
- (BENZOYL-). Propr. Constitution, **18**, 63.
- PSEUDOTROPINE. Isomérisie qui existe entre la tropine et la pseudotropine, **17**, 435.
- PSEUDO-URIQUE (Acide 1,3-DIÉTHYL-) Prépar. Propr. Transformation en acide 1,3-diéthylurique, **18**, 1207.
- (Acide IUNO-). Transformat. par HCl en chlorhydrate de 2-amino-6,8-dioxypurine, **18**, 700.
- (Acide MÉTHYL- γ -). Prépar. **18**, 699. — Propr. Sel acide de K , trans-
- format. en acide méthylurique, **18**, 700.
- (Acide 1,3,7-TRIMÉTHYL-). Prépar. Propr. Conversion en hydroxycaféine, **18**, 700.
- PROMAÏNES. Bases putréfactives contenues dans des poissons fermentés en saumure, **18**, 940.
- PULÉGONE. Synthèse d'un isomère de la pulégone; ses propriétés, ses semicarbazones et sa transformation en un terpène synthétique (Wallach), **18**, 894. — Condensation de cette pulégone synthétique avec le benzaldéhyde, **18**, 894; conversion de ce dérivé benzylidénique en benzylhexahydro-*m*-crésol, **18**, 895. — Synthèse de la pulégone en partant du citronellal et préparation de deux oximes isomériques (Tiemann & Schmidt), **18**, 897.
- PURIQUE (Acide). Format. Propr. Sa de Ba , dérivé tribenzoylé, dédoublement par les acides minéraux, **15**, 726.
- PURINE. Constitution de ce noyau et nomenclature des composés qui le renferment, **18**, 699.
- (2-AMINO-6,8-DIOXY-). Modes de préparat. Propr. Sels, **18**, 700.
- (6-AMINO-2,8-DIOXY-). Prépar. Propr. Sels, **18**, 1310.
- (6-AMINO-2-ÉTHOXY-8-CHLORO-). Prépar. Propr., **18**, 1310.
- (6-AMINO-2-OXY-). Prépar. Propr. Iodhydrate, sulfate, **18**, 1310.
- (6-AMINO-8-OXY-). Prépar. Propr. Iodhydrate, sulfate, chlorhydrate, **18**, 1307.
- (6-AMINO-8-OXY-2-CHLORO-). Prépar. Propr. Sulfate, chlorhydrate, **18**, 1307.
- (2,6-DIAMINO-8-OXY-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, **18**, 1307.
- (2,6-DIÉTHOXY-8-CHLORO-). Prépar. Propr. Conversion en xanthine, **18**, 1309.
- (3,7-DIMÉTHYL-6-AMINO-2,8-DIOXY-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloraurate, sulfate, action de $POCl_3$, **18**, 1208.
- (3,7-DIMÉTHYL-6-AMINO-2-OXY-). Prépar. Propr. Iodhydrate, azotate chloroplatinate, etc., transformation en théobromine, **18**, 1208.
- (3,7-DIMÉTHYL-6-AMINO-2-OXY-8-CHLORO-). Prépar. Propr. Réduction par I et PH^4I , **18**, 1208.
- (6,8-DIOXY-). Prépar. Propr. Dériv. 1,7,9-triméthylurique, **18**, 1307.
- (6-ÉTHOXY-2,8-DICHLORO-). Prépar. Propr. Conversion en hypoxanthine, **18**, 1309.

- (7-MÉTHYL-8-AMINO-). Prépr. Propr. Chlorhydrate, chloraurate, **18, 1210.**
- (7-MÉTHYL-8-AMINO-2.6-DICHLORO-). Prépr. Propr. Sulfate, azotate, réduction par IH et PH^{I} , action de HCl concentré, **18, 1210.**
- (7-MÉTHYL-8-AMINO-2.6-DIOXY-). Prépr. Propr. Sels de Na , Ag , **18, 1210.**
- (7-MÉTHYL-6.8-DIÉTHOXY-2-CHLORO-). Prépr. Propr. Action de HCl , **18, 1209.**
- (9-MÉTHYLDIÉTHOXYCHLORO-). Prépr. Propr., **18, 1210.**
- (7-MÉTHYL-6.8-DIOXY-). Prépr. Propr. Méthylation, **18, 1209.**
- (7-MÉTHYL-8-ÉTHOXY-2.6-DICHLORO-). Prépr. Propr. Action de HCl bouillant, **18, 1209.**
- (9-MÉTHYL-8-ÉTHOXY-2.6-DICHLORO-). Prépr. Propr., **18, 1209.** — Action de HCl , **18, 1210.**
- (7-MÉTHYL-8-OXY-2.6-DICHLORO-). Prépr. Propr., **18, 1209.**
- (7-MÉTHYL-OXYÉTHOXY-2-CHLORO-). Prépr. Propr. Action de IH concentré, **18, 1209.**
- (7-MÉTHYL-2.6.8-TRICHLORO-). Action de KHO , de la potasse alcoolique, **18, 1209**; — de AzH^{I} en prés. d'alcool, **18, 1210.**
- (9-MÉTHYL-2.6.8-TRICHLORO-). Action de la potasse aqueuse, de la potasse alcoolique, **18, 1209.**
- (8-OXY-). Prépr. Propr. Iodhydrate, chlorhydrate, chloroplatinate, dérivé argentique, etc., **18, 1307.**
- (6-OXY-2.8-DICHLORO-)[ou dichlorohypoxanthine]. Prépr. Propr. Sels. Transformation en hypoxanthine, **18, 1308**; — en guanine, **18, 1310.**
- (8-OXY-2.6-DICHLORO-). Prépr. Propr. Sels, dérivés monométhylque et diméthylque, réduction par III en prés. de PH^{I} , **18, 1306.**
- (2.6.8-TRICHLORO-). Prépr. Propr. Sels, dérivés monométhylques, constitution, transform. en dichlorohypoxanthine, **18, 1308.**
- (1.3.7-TRIMÉTHYL-2.6-DIOXY-). Voy. CAFÉINE.
- (1.7.9-TRIMÉTHYL-6.8-DIOXY-). Prépr. Propr. Chloraurate de cet isomère de la caféine, **18, 1209.**
- (3.7.9-TRIMÉTHYL-2.8-DIOXY-). Prépr. Propr. de cet isomère de la caféine, chloraurate, **18, 1209.**
- (2.6.8-TRIOXY-). Voy. URIQUE (Acide).
- PUTRÉFACTION. Putréfaction des matières albuminoïdes, **18, 656, 816.**
- PYCNOMÈTRES. Voy. DENSIMÈTRES.
- PYRAZINE [ou *p*-diazine ou aldine]. Sa formation dans l'action de l'ammoniaque sur le glucose (*Brandes et Stoehr*), **18, 884.** — Hydrogénation des pyrazines substituées, **18, 885.**
- (DIÉTHYLDIPHÉNYL-). Prépar. Propr. Chloroplatinate, **17, 76.**
- (DIMÉTHYL-). Prépr. Chlorhydrate, chloroplatinate, etc., **18, 721.** — Présence de 2.5-diméthylpyrazine dans l'alcool amylique commercial, **18, 733.** — Formation d'une 2.6-diméthylpyrazine, **18, 884.**
- (DIMÉTHYLDIPHÉNYL-). Format. Propr. Chloroplatinate, **17, 70.**
- (DIMÉTHYLÉTHYL-). Format. Propr. Réduction, **18, 887.**
- (MÉTHYL-). Sa formation dans l'action de AzH^{I} sur le glucose, propriétés, picrate, chloraurates, iodométhylate, **18, 884.**
- (TÉTRAMÉTHYL-). Format. Réduction, **18, 887.**
- (TRIMÉTHYL-). Préparat. Réduction, **18, 886.**
- PYRAZOL. Recherches sur la série du pyrazol (*Niegemann et Thomas*), **18, 1012**; (*Balbiano*), **18, 1230.**
- (1-PHÉNYL-5-MÉTHYL-). Prépr. Propr. Iodométhylate, iodéthylate, **18, 1013.**
- (1-PHÉNYL-5-MÉTHYL-4-ACÉTYL-). Prépr. Propr. Iodométhylate, oxydation par $\text{MnO}^{\text{I}}\text{K}$, isonitrosocétone, **18, 1014.**
- (1-PHÉNYL-3-MÉTHYL-5-MÉTHOXY-). Prépr. Propr. de l'iodéthylate, chloroplatinate, **18, 472.**
- (1-PHÉNYL-3-MÉTHYL-5-OXYÉTHOXY-). Prépr. Propr. de l'iodométhylate, **18, 472.**
- PYRAZOL-3-CARBONIQUE (Acide CAMPHYL-AZ-PHÉNYL-). Prépar. Propr. Ether éthylique, **18, 1109.**
- PYRAZOL-4-CARBONIQUE (Acide 1-PHÉNYL-5-MÉTHYL-). Prépr. Propr. Sel de Ag , éthers éthylique et méthylque, **18, 1013.**
- PYRAZOL-4.5-DICARBONIQUE (Acide 1-PHÉNYL-). Prépr. Propr. Ether diméthylque, monamide, diamide, dianilide, **18, 1013.**
- PYRAZOLIDONE (1-PHÉNYL-4.4-DIBROMO-3.5-). Prépr. Propr. Condensat. avec le chloroforme, **18, 975.**
- (1-PHÉNYL-3.3-DIMÉTHYL-5-). Prépr. Propr. Chlorhydrate, **18, 477.** — Dérivés 2-acétylé et 2-nitrosé, **18, 478.**
- (1-PHÉNYL-4-MÉTHOXYBENZYLIDÈNE-3.5-). Prépr. Propr., **18, 975.**
- (1-PHÉNYL-2-MÉTHYL-3.3-DIMÉTHYL-5-). Prépr. Propr., **18, 478.**
- (1-PHÉNYL-4-STYRILÈNE-3.5-). Prépr. Propr., **18, 975.**
- (1-*p*-TOLYL-3.5-). Prépar. Propr. Sel de plomb basique, phénylhydrazone, **18, 975.** — Combinaison avec la tolylhydrazine, **18, 976.**
- (1-*p*-TOLYL-4-BENZYLIDÈNE-3.5-). Prépr., **18, 975.**

- (1-*p*-TOLYL-2,4-DIBENZOYL-3,5-). Prop., **18**, 976.
- (1-*p*-TOLYL-4,4-DIBROMO-3,5-). Prop., **18**, 976.
- (1-*p*-TOLYL-4-ISONITROSO-3,5-). Prépar. Prop., **18**, 975.
- (1-*p*-TOLYL-4-ISOPROPYLÈNE-3,5-). Prépar. Prop., **18**, 975.
- PYRAZOLONE (3-BENZYL-1,4-DIPHÉNYL-). Prépar. Prop. Action de l'iodure de méthyle, **18**, 998.
- (BENZYL-DIPHÉNYLMÉTHYL-5-). Prépar. Prop., **18**, 998.
- (3-BENZYL-4-PHÉNYL-5-). Prépar. Prop. Dérivé méthylé, **18**, 998.
- (BIS-DIPHÉNYL-). Mode de formation, **18**, 565.
- (1-*p*-NITROPHÉNYL-3-MÉTHYL-4-NITRO-5-) [ou acide picrolonique]. Combinaisons avec l'éthanolamine et la diéthanolamine, **18**, 957.
- (*p*-PHÉNOXYACÉTYLMÉTHYL-). Prépar. Prop. Ether méthylique, **18**, 1214.
- (1-PHÉNYL-3-CARBOXYL-4-PHÉNYLHYDRAZONE-5-) [ou acide phénylhydrazinecétophénylpyrazolonecarbonique de Knorr]. C'est un anhydride interne de l'acide diphénylizinedioxytartrique donnant un sel monommonique orangé, **18**, 795.
- (1-PHÉNYL-2,3-DIMÉTHYL-5-). Voy. ANTIPYRINE.
- (PHÉNYLMÉTHYL-). Action du β -naphthol, de la résorcine, de l'hydroquinone, de l'acide salicylique, **17**, 314.
- (1-PHÉNYL-3-MÉTHYL-4-AZOBENZÈNE-5-). Prépar. Prop., **18**, 1012.
- PYRIDINE. Sa présence dans l'alcool amylique commercial, **18**, 733. — Synthèse de dérivés pyridiques tétrahydrogénés et leur transformation en dérivés de la pipéridine (Lipp), **18**, 802; réclamation de Ladenburg, **18**, 1014. — Formation d'un dérivé de la pyridine dans le dédoublement de l'albumine par HCl bouillant, **18**, 806. — Production de dérivés pyridiques par la distillation du β -aminocrotonate d'éthyle, **18**, 881. — Formation de pyridine dans l'action de l'ammoniaque sur le glucose, **18**, 884. — Synthèse de dérivés pyridiques, **18**, 972. — Produits d'addition avec les éthers oxalacétique et oxalocitrolactonique, **18**, 990. — Périodes de pyridine, **18**, 1101. — Produits d'addition halogénés de la pyridine, **18**, 1170.
- ($\alpha\gamma$ -DIMÉTHYL- α' -CHLORO-). Acides résultant de son oxydation permanganique, **18**, 1102.
- ($\alpha\alpha'$ -DIPHÉNYL-). Constitution, conversion en $\alpha\alpha'$ -diphénylpipéridine, **18**, 1173.
- (IODÉTHYLATE DE). Tétraiodure et diiodure de l'iodéthylate, **18**, 1102.
- (IODHYDRATE DE). Prépar. Prop., **18**, 1101. — Mono-iodure, tétraiodure et hexaiodure de l'iodhydrate, **18**, 1102.
- (IODOMÉTHYLATE DE). Tétraiodure et hexaiodure de l'iodométhylate, **18**, 1101.
- (AZ-MÉTHYL- Δ^3 -TÉTRAHYDRO-2-ETHYLÈNE-). Prop. Hydrogénase par le sodium, **18**, 802.
- (*o*-PHÉNYL-). Prépar. Prop. Combinaisons picrique, chloroplatinate, **18**, 503.
- (PHÉNYLCHLORO-). Prépar. Prop., **18**, 503.
- (TRIBROMO-). Prépar. Prop., **18**, 414.
- PYRIDINE- γ -CARBONIQUE (Acide α -CHLORO- α' -MÉTHYL-). Prépar., **18**, 1102. — Prop. Action de l'hydrogène naissant, oxydation du sel de K par MnO^+K , **18**, 1103.
- PYRIDONE (DIPHÉNYL-). Prépar. Prop., **18**, 502.
- (PHÉNYL-). Préparat. Prop., **18**, 502.
- PYRIMIDINE (*p*-ISOPROPYLPHÉNYL-DIETHYLOXY-). Préparat. Prop., **18**, 1227.
- (*o*-ISOPROPYLPHÉNYL-MÉTHYLOXY-). Préparat. Prop., **18**, 1226.
- (*p*-ISOPROPYLPHÉNYL-PHÉNYLOXY-). Prépar. Prop., **18**, 1227.
- (PHÉNYLACÉTYLAMINO-). Propriétés Chloroplatinate, **18**, 1203.
- (PHÉNYLAMINO-). Préparat. Prop. Chlorhydrate, chloroplatinate, **18**, 1203.
- (PHÉNYLBENZOYLAMINO-). Prop., **18**, 1203.
- (PHÉNYLCHLORO-). Prop. Chloroplatinate, **18**, 1203.
- (PHÉNYLÉTHOXY-). Prépar. Prop. Chlorhydrate, chloroplatinate, **18**, 1203.
- PYRIMIDINECARBONIQUE (Acide Éthoxyphényl-). Prépar. Prop. Sels de K, Ag, **18**, 1107.
- (Acide *p*-ISOPROPYLPHÉNYL-ETHOXY-). Prépar. Prop., **18**, 1227.
- PYRIMIDONE. Synthèse des pyrimidones (Ruhemann), **18**, 861, 1107; (Wol), **18**, 1108.
- (PHÉNYL-). Prépar. Prop. Sels de Ag, chloroplatinate, **18**, 1107.
- PYRIMIDONECARBONIQUE (Acide Phényl-). Prépar. Prop., Sels de Cu, Pb, Ag, dérivés argentique, diéthylique, **18**, 862. — Éther éthérique et son chloroplatinate, **18**, 861, 1107. — Transformation de l'acide en phénylpyrimidone, **18**, 1107.

PYROAMARIQUE (Acide). Constitution de l'acide de Zinine, **18**, 698.

PYROCATÉCHINE (1.3-DIMÉTHYL-2.6-DICHLORO). Prep. Propr., Dérivé diacétylé, oxydation par AzO^2H , **18**, 1008.

— (1-MÉTHYL-2.5.6-TRICHLORO-). Prep. Propr. Dérivé diacétylé, oxydation par AzO^2H , **18**, 1042.

— (1-MÉTHYL-4.5.6-TRICHLORO-). Prep. Propr. Dérivé diacétylé, oxydation par AzO^2H , **18**, 1007.

— (PHÉNYLCOUMALINE-). Prep. Propr., **18**, 301.

— (1.4.5-TRIMÉTHYL-6-CHLORO-). Prep. Propr. Dérivé diacétylé, oxydation par AzO^2H , **18**, 1009.

— (VINYL-). Sa formation au moyen de l'acide caféique, ses propriétés, **18**, 1159.

PYROCINCHONIQUE (Acide). [ou diéthyl-maléique]. Formation de deux isomères, **18**, 218.

PYRODIAZOLONE (PHÉNYLMÉTHYL-). Format. Constitution, **18**, 1230.

PYRROGALLOL. Produit d'addition avec l' α -naphthoquinone, **18**, 1089.

— (ACÉTYL-). [ou gallacétophénone]. Voy. ACÉTOPHÉNONE (TRIOXY-).

— (CHLORACÉTYL-). [ou chlorgallacétophénone]. Condensation avec les aldéhydes aromatiques, avec le pipéronal, etc., **18**, 56.

— (DIMÉTHYLBENZOYL-). Prep. Propr. Isomérisé avec l'hydrocotéine, **18**, 842. — Dérivés benzoylé et acétylé, **18**, 1235.

— (TRICHLOROTRIMÉTHYL-). Préparat. Propr., **18**, 963.

— (TRIMÉTHYL-). Benzoylation, **18**, 842. — Chloruration, **18**, 963.

— (TRIMÉTHYLBENZOYL-). Préparat. Propr. Constitution, transformation par IH en trioxybenzophénone, **18**, 1265.

PYROMUCAMIDE. Préparat. Action du brome, **17**, 422.

PYROMUCAZIDE. Prep. Propr., **17**, 423. — Action de l'éthanol à chaud, **17**, 424.

PYROMUCIQUE (Acide). Décomposition de ses sels alcalinoterrux par la chaleur, **17**, 580, 609.

PYROMUCYLHYDRAZIDE. Prépar. Propr. Conversion en pyromucazide, **17**, 423.

Y-PYRONE (DIÉTHYLDIPHÉNYLTÉTRAHYDRO-). Formation, **18**, 1322.

PYRONINE. Matières colorantes du groupe de la pyronine, **18**, 50.

PYRROPHOSPHORIQUE (Acide). Son dosage en prés. de l'acide orthophosphorique, **17**, 329.

PYROPSEUDOACONITINE. Format. Composition, iodhydrate, **18**, 932.

PYROSULFURYLE (CHLORURE DE). Purificat. Propr., Réactions, **17**, 572.

PYROTARTRIQUE (Acide SULFHYDRYL-). Format. Propr. Sel de Ba, dérivé benzylé, **18**, 1139. — Oxydation par FeCl^3 , **18**, 1140.

— (Acide SULFO-). Prépar. Sel de Ba, **18**, 1140.

PYRRODIAZOL. Voy. TRIAZOL.

PYRROL (AZ-DIMÉTHYL-). Action de la poudre de zinc en prés. d'acide acétique, **18**, 1101.

— (α -MÉTHYL- α -ISOPROPYL-). Format., **18**, 903.

— (PENTACHLORO-). Prépar. Propr., Constitution, réduction en tétrachloropyrrol, **18**, 754.

— (AZ-PHÉNYLTÉTRACHLORO-). Format. Propr., **18**, 747.

PYRROLCARBONIQUE (Acide). Prépar. Propr. d'éthers pyrrolcarboniques substitués, **18**, 880.

PYRROLIDINE (AZ-MÉTHYL-). Préparat., **18**, 1228. — Chlorhydrate, chlorurate, picrate, **18**, 1229.

PYRROLIDINECARBONIQUE (Acide AZ-MÉTHYL-). Son identité avec l'hygrine de Liebermann et Cybulski, **18**, 1228.

PYRUVIQUE (Acide NITROPHÉNYL-). Format. Propr. Action de l'acide azoteux, de l'acide sulfurique, oxydation, réduction, **18**, 1079.

— (Acide PHÉNYL-). Condensat. avec le benzaldéhyde, **18**, 456.

Q

QUARTZ. Action de l'eau sous pression sur le quartz, **18**, 1130.

QUEBRACHO. Matière colorante du quebracho colorado, **18**, 511.

QUERCÉTINE. Chlorhydrate, iodhydrate, **18**, 294. — Présence de la quercétine dans les fleurs de giroflée et d'aubépine, **18**, 510.

QUERCITE. Oxydation par MnO^4K , **18**, 235; — par le brome en prés. de l'eau, **18**, 236.

QUINALDINE [ou α -méthylquinoléine]. Action de l'éther oxalique en prés. d'éthylate de sodium, **18**, 1105.

QUINALDONE (MÉTHYL-). Prep. Propr. d'un pseudo-iodométhylate, **18**, 972. — Produit d'addition avec le chlorure de benzyle et constitution de ce produit, **18**, 973.

QUINAZOLINE [ou phénomiazine]. Synthèses dans la série de la quinzoline, **18**, 47. — Synthèse de dérivés anilidoquinazoliques, **18**, 1106.

- (o-AMINOBENZYLÉTÉTRAHYDRO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, **18**, 1218.
- (o-AMINOPHÉNYLDIHYDRO-). Prépar. Propr. Picrate, oxalate, **18**, 47.
- (p-AMINOPHÉNYLDIHYDRO-). Prépar. Propr. Sels, action du Na et de l'alcool, **18**, 48.
- (p-AMINOPHÉNYLTÉTRAHYDRO-). Préparat. Propr., **18**, 48.
- (o-ANISYLDIHYDRO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, chlorostannite, etc., **18**, 49.
- (p-ANISYLDIHYDRO-). Prépar. Propr. Sels, action de Br H, réduction, **18**, 49.
- (o-ANISYLTÉTRAHYDRO-). Préparat. Propr., **18**, 49.
- (p-ANISYLTÉTRAHYDRO-). Préparat. Propr., **18**, 50.
- (2-CÉTO-4.p-TOLYLTÉTRAHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 1040.
- (2-CHLORO-3-AZ-PHÉNYL-4-CÉTODIHYDRO-). Prépar. Propr. Action de l'aniline, **18**, 1106.
- (DIMÉTHYLDICÉTO-). Prépar. Propr., **18**, 891.
- (α-MÉTHYL-γ-PHÉNYLDICÉTO-). Prépar. Propr., **18**, 890.
- (2.o-OXYPHÉNYL-3.o-AMINOBENZYLÉTÉTRAHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 1219.
- (p-OXYPHÉNYLDIHYDRO-). Préparat. Propr., **18**, 49.
- (2-PHÉNYL-3.o-AMINOBENZYLÉTÉTRAHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 1219.
- (2-PHÉNYLAMINO-3-AZ-PHÉNYL-4-CÉTODIHYDRO-). Formation, **18**, 1105.
- Dédoublément par HCl concentré, synthèse et constitution, **18**, 1106.
- (3-AZ-PHÉNYL-2.4-DICÉTOTÉTRAHYDRO-). Formation, **18**, 1106.
- QUININE. Remarques au sujet des réactions colorées de la quinine (*Blaise*), **17**, 434. — Essai du sulfate de quinine (*Kubly*), **18**, 601. — Electrolyse de la quinine, **18**, 1112. — Sur une réaction de la quinine (*Hyde*), **18**, 1112.
- QUINOLÉINE. Action de S^2Br^2 , **18**, 258, 363; — de S^2Cl^2 , **18**, 258, 405. — Action de SCl^2 , **18**, 406.
- (β-Bromo-). Format. Propr., **18**, 258. — Bromhydrate, chlorhydrate, chloroplatinate, etc., **18**, 306.
- (β-CHLORO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, sulfate, etc., **18**, 258, 406. — Constitution, dérivés chloronitrés, **18**, 407.
- (α-ÉTHOXY-). Transformat. par CH^3I en méthylquinolone, **18**, 973.
- (α-MÉTHYL-). Voy. QUINALDINE.
- (γ-MÉTHYL-). Voy. LÉPIDINE.
- (m-NITROPHÉNYLTÉTRAHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 710.
- (α-OXY-). Voy. CARBOSTYRILE.
- (PHÉNACYLTÉTRAHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 710.
- (α-PHÉNYL-γ-CHLORO-). Prépar. Propr., **18**, 973. — Action du méthylate de sodium, **18**, 974.
- (α-PHÉNYL-γ-MÉTHOXY-). Prépar. Propr. Transformation par CH^3I en Az-méthyl-α-phényl-γ-quinolone, **18**, 974.
- (3-PROPYL-). Prépar. Propr. Chloroplatinate, chloraurate, picrate, **18**, 151.
- (α-QUINOLÉINE-o-OXY-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, chloropalladate, sulfate, **18**, 401.
- (α-QUINOLÉINE-p-OXY-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, azolate, etc., **18**, 404.
- (TÉTRAHYDRO-). Combinaison avec l'acide méthylisopropionique, **18**, 648. — Action de l'eau oxygénée, **18**, 1335.
- (TRIBROMO-). Prépar. Propr., **18**, 366.
- (TRICHLORO-). Format. Propr., **18**, 407.
- QUINOLÉINE-o-SULFONIQUE (Acide). Hydrogénation par $Sn + HCl$, **18**, 888.
- (Acide p-BROMOMÉTHYLTÉTRAHYDRO-). Prépar. Propr. de la méthylbétaine, **18**, 889.
- (Acide p-BROMOTÉTRAHYDRO-). Prépar. Propr. Sels, **18**, 889.
- (Acide p-IODO-α-OXY-). Voy. L. RÉNITE.
- (Acide MÉTHYLTÉTRAHYDRO-). Prépar. Propr. de la méthylbétaine, **18**, 88.
- (Acide TÉTRAHYDRO-). Prépar. Propr. Sels, iodométhylate de l'éther méthylique, fusion alcaline, distillé avec le chlorure d'ammonium, action du brome, **18**, 888.
- QUINOLÉINE-α-SULFONIQUE (Acide). Bromo-α-oxy-). Prépar. Propr. Sa réduction par $Sn + HCl$, **18**, 408.
- (Acide m-CHLORO-oxy-). Prépar. Propr. Conversion en m-chloro-oxyquinoléine, **18**, 409.
- (Acide m-IODO-α-oxy-). Voy. L. RÉNITE.
- (Acide p-Oxy-). Sel de Na, K, Ba, Ag, Pb, sulfamide, **18**, 153.
- (Acide TÉTRAHYDRO-α-oxy-). Prépar. Propr., **18**, 409.
- QUINOLÉIQUE (Acide cis-HEXAHYDRO-). Prépar. Propr. du dérivé nitré et dédoublement en deux isomères, liques par les sels de strychnine, **18**, 402.
- QUINOLONE (AZ-MÉTHYL-α-). Format. Propr., **18**, 973.
- (AZ-MÉTHYL-α-PHÉNYL-γ-). Prépar. Propr., **18**, 974.
- QUINONE (1.4-DIAMINO-). Mode de préparation, **18**, 1270.

- (1.3-DIMÉTHYL-2.6-DICHLORO-O-). Prop., 18, 1008.
- (1.MÉTHYL-2.5.6-TRICHLORO-O-) Prép. Prop., 18, 1042.
- (1.MÉTHYL-4.5.6-TRICHLORO-O-) Prép. Prop., 18, 1007.
- (TÉTRATHIOÉTHYL-). Prép. Prop., 18, 963. — Réduction par le zinc et l'acide acétique, 18, 964.
- (1.4.5-TRIMÉTHYL-6-CHLORO-O-). Propriétés, 18, 1009.
- QUINONES. Action des amines sur les quinones, 18, 35. — Action de l'urée, des mercaptides, 18, 963. — Réaction générale des quinones aromatiques, 18, 1069.
- QUINONIMIDE (AMINOXY-). Formation, 18, 1270.
- (DIAMINO-). Prép. Prop. Constitution, 18, 714.
- QUINOXALINE. Dérivés de la quinoxaline obtenus au moyen de l'o-phénylènediamino, iodométhylate et iodéthylate, 18, 438.
- (3-AMINO-6.7-DIPHÉNYL-). Prép. Prop. Chlorhydrate, dérivé acétylé, 18, 440.
- (DIAMINODIMÉTHYL-). Prép. Prop., 18, 714.
- (DIAMINODIPHÉNYL-). Prép. Prop., 18, 714.
- (6-DIMÉTHYL-7-CÉTOTÉTRAHYDRO). Prép. Prop., 18, 439.
- (6-HEXAHYDRO-6.7-DIPHÉNYL-). Prép. Prop., 18, 790.
- (2-MÉTHOXY-6-MÉTHYL-7-OXY-). Prép. Prop., 18, 439.
- (3-NITRO-). Prép. Prop., 18, 439.
- (3-NITRO-6.7-DIPHÉNYL-). Prép. Prop. Réduct. par $\text{Sn} + \text{HCl}$, 18, 440.
- (6-OXY-). Prép. Prop., 18, 439.
- (6-OXY-7-CÉTO-8-BENZYL-). Prép. Prop., 18, 440.
- (6-OXY-7-MÉTHYL-). Prép. Prop., 18, 439.
- (6-PHÉNYL-). Prép. Prop., 18, 438.
- QUINOXALINE-6-CARBONIQUE (Acide AMINO-7-OXY-). Prép. Prop. de l'urée, 18, 440.
- (Acide 7-OXY-). Prép. Prop. de l'urée, 18, 438.

R

- RACÉMIQUE (Acide). Méthylimide, éthylimide, propylimide, phénylimide, benzylimide de cet acide, 18, 339.
- RACÉMISME. Formation d'une conicine racémique (*Ladenburg*), 18, 1058.
- Racémisation du malate acide d'ammonium (*Kenrick*), 18, 1070.

— Racémisme et pseudoracémisme (*Kipping et Pope*), 18, 1125.

RAFFINOSE. Sa présence dans le sucre de betteraves d'origine américaine, 18, 680.

RÉACTIFS. Nouveau réactif de l'oxyde de carbone (*Mermel*), 17, 467. — L'acide β -naphtholsulfurique comme réactif de quelques acides organiques et des azotites alcalins, 17, 495.

RÉACTIONS. Distinction de la fuchsine S et de la fuchsine ordinaire soumises à la réaction de Schiff (*Caze-neuve*), 17, 196. — Quelques réactions colorées de la brucine; recherche de l'azote nitreux en présence des sulfites, 17, 331. — A propos de la généralisation de la réaction de Legal (*Denigès*), 17, 381. — Remarques sur les réactions colorées de la quinine (*Blaise*), 17, 434. — Contribution à l'étude des réactions tinctoriales (*Reychler*), 17, 449. — Réactions colorées obtenues avec l'acide β -naphtholsulfurique, 17, 495. — Réaction de Schiff appliquée à la fuchsine acide (*Lefèvre*), 17, 535. — Réaction permettant de distinguer facilement le naphtol- α du naphtol- β , 17, 546. — Une réaction colorée de l'acide disulfurique, 17, 744. — Réaction de Schiff appliquée à quelques fuchsines substituées (*Caze-neuve*), 17, 998. — Influence des substitutions sur la marche des réactions cétoniques, 18, 72, 186. — Réaction de la bilirubine avec l'iode et le chloroforme, 18, 511. — Théorie des réactions pyrogénées des carbures aliphatiques (*Haber*), 18, 543. — Réaction sensible et très simple de l'acide azoteux (*Riegler*), 18, 622. — Réactions colorées que donnent les acides azotique et chlorique avec certains composés aromatiques, 18, 737. — Réactions entre le plomb et les oxydes du soufre, 18, 983. — Réaction pour différencier les alcools primaires, secondaires et tertiaires, 18, 987. — Sur une réaction de la quinine (*Hyde*), 18, 1112. — Réactions colorées des aldéhydes et des cétones, 18, 1256.

RÉDUCTION. Sur la réduction des matières colorantes du type de la fuchsine et du vert malachite, 17, 376. — Réduction de $\text{SO}_4^{\text{H}^+}$ par le cuivre, 18, 188. — Réduction du benzénazoanisole, 18, 390; — du benzénazoveratrol, 18, 391. — Réduction de l'acide chlorique par le méthanal, 18, 547. — Réduction des *p*-bromisodiazobenzène et *p*-chlorisodiazobenzène potassés par l'alcali de sodium (*Bamberger*), 18, 853. —

- Réduction du diazobenzène potassé par l'amalgame de sodium (*Hantzsch*), **18**, 854. — Réduction des dérivés nitrés aromatiques, **18**, 1145. — Vitesse de réduction de l'alun de fer par le sucre, **18**, 1195. — Emploi du carbure de calcium comme réducteur des oxydes métalliques, **18**, 1300. — Désoxydation par le phosphore des alliages fondus de cuivre, **18**, 1300.
- RÉFRACTION. Réfraction atomique du fluor, **17**, 1005. — Rapports existant entre la réfringence et la densité (*Traube*), **18**, 305. — Sur quelques expériences de spectrostérochimie, **18**, 514. — Pouvoir réfringent des sels cristallisés, **18**, 517. — Réfractions atomiques du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et des halogènes, **18**, 521. — Réfraction atomique de l'azote, **18**, 526. — Réfractions et dispersions moléculaires de quelques corps, **18**, 641. — Constantes de réfraction des sels cristallisés, **18**, 977. — Coefficient de réfraction d'un mélange de deux liquides (*Zecchini*), **18**, 1125. — Réfraction molécul. des sels et des acides, **18**, 1188.
- RÉFRIGÉRANTS. Emploi de réfrigérants en aluminium, **18**, 657.
- RÉSACÉTOPHÉNONE. Voy. ACÉTOPHÉNONE (2,4-DIOXY).
- RÉSINE DES AGARICÉES. Ses principes constitutifs, **18**, 728. — D'ASA FETIDA. Principes constitutifs et analyse, **18**, 1120. — DE DAMMAR. Origine, propriétés et principes constitutifs, **18**, 508. — DE GAÏAC. Séparation de ses divers principes constitutifs, distillation sèche, **18**, 504. — Recherches sur le bleu de gaïac (*Doebner*), **18**, 506. — Essai de synthèse des acides contenus dans la résine de gaïac (*Doebner*), **18**, 508. — Réclamation de priorité (*Herzig et Schiff*), **18**, 725.
- RÉSORCINE. Son action sur la phénylméthylpyrazolone, **17**, 314; — sur les chlorures de l'acide o-sulfobenzéique, **18**, 355. — Condensation avec le chloral, **18**, 1212. — (ANISYLDIHYDRO-). Propriétés, p-phénéthide, dioxime, **18**, 772. — (CINNAMÉNYLDIHYDRO-). Préparat. Propr., **18**, 772. — (DIHYDRO-) [ou *m*-dicétocyclohexane]. Sa synthèse par l'éther γ -acétylbutyrique de son dédoublement par la baryte, **18**, 773. — (DIMÉTHYL-) Action du chlorure d'éthylalxyle en prés. de $AlCl_3$, **17**, 946. — (DIMÉTHYLDIHYDRO-). Propriétés, p-toluide, dioxime, **18**, 772. — (FURYLDIHYDRO-). Propr. Anilide, dioxime, combinaison avec le diazobenzène, **18**, 772. — (MÉTHYLÈNE-BIS-DIMÉTHYLDIHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 772. — (PHÉNYLCOUMALINE-). Prépar. Propr., **18**, 301. — (PHÉNYLDIHYDRO-). Sels, éthers éthérique et benzylque, anilide, p-toluide, monoxime et dioxime, combinaison avec le diazobenzène, dérivé benzylidénique, **18**, 771. — (PHÉNYLDIMÉTHYLDIHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 772.
- RÉSORCINETHIOCARBONIQUE (Acide). Prépar. Propr. Désulfuration, **18**, 773.
- RÉSORCYLIQUE (Acide ANISYLDIHYDRO-). Prépar. Propr. de l'éther éthérique, **18**, 777. — (Acide o-CHLOROPHÉNYLDIHYDRO-). Prépar. Propr., de l'éther éthérique, **18**, 777. — (Acide CINNAMÉNYLDIHYDRO-). Prépar. Propr. de l'éther éthérique, **18**, 775. — (Acide DIHYDRO-). Éthers des acides alcoyldihydrosorcyliques, **18**, 777. — (Acide DIMÉTHYLDIHYDRO-). Éther méthylique et sa p-toluide, éther éthérique et sa semicarbazone, **18**, 778. — (Acide FURYLDIHYDRO-). Prépar. Propr. de l'éther éthérique, **18**, 775. — (Acide *m*-NITROPHÉNYLDIHYDRO-). Prépar. Propr. de l'éther éthérique, **18**, 777. — (Acide *p*-NITROPHÉNYLDIHYDRO-). Prépar. Propr. de l'éther éthérique, **18**, 777. — (Acide PHÉNYLDIHYDRO-). Dédoublements par la baryte bouillante par HCl , **18**, 740. — Préparat. de l'acide, éther méthylique et son dérivé O-méthylé, **18**, 774. — Alcoyloxydes des éthers phényldihydrosorcyliques, **18**, 774. — Hydrates et dérivé benzylidénique de l'éther éthérique, sa combinaison avec le diazobenzène, **18**, 775. — Nitrile et son dérivé O-méthylé, **18**, 775. — Diméthyl-nitrile, O-méthyl-nitrile, anilide et dioxime de nitrile, combinaison du nitrile avec le diazobenzène, éther phényldihydrosorcyloxalique, **18**, 776. — (Acide PHÉNYLDIMÉTHYLDIHYDRO-). Prépar. Propr. Dédoublement par chaleur, éther méthylique, **18**, 777.
- RÉSORCYLIQUE (Aldéhyde DIMÉTHYLDIHYDRO-). Prépar. Propr., **17**, 947.
- RÉTAMINE. Extraction, propriétés, composition de cet alcaloïde, **17**, 958.

RHAMNAZINE. Origine, propriétés, constitution, action des alcalis, **18**, 1342.

RHAMNONIQUE (Acide). Prép. Lactone, sel de brucine, **18**, 206.

RHIZOCARPIQUE (Acide). Origine, **18**, 1201.

RHODAMINES. Préparation de rhodamines nitrées et amidées, **17**, 2.

RHODINOL [ou 2-6-diméthyl-2-6-octadiène-8-ol]. Quelques dérivés caractéristiques du rhodinol [en réalité géraniol], **18**, 1350; détermination de la présence de ce corps dans les essences, **18**, 1351. — Le nom *rhodinol*, désignant l'alcool $C^{10}H^{18}O$, ne doit pas être appliqué au diméthyl-octadiénol, **18**, 1351.

ROCHES. Sur le chiste vert de Llanberis (pays de Galles), **18**, 9. — Présence de l'azote ammoniacal dans les roches du terrain primitif, **18**, 528. — Analyse de quelques variétés de serpentine, **18**, 1255.

ROSAMINES. Recherches sur les rosamines, **18**, 54.

ROSANILINE. Comparaison entre les éthers imidés et les rosanilines (*Rosenstiehl*), **17**, 340, 373.

p-ROSANILINE (p-BENZOYL-). Prépar. Propr. de l'éther acétique, **17**, 83; — de la leucobase, **17**, 84.

ROSINDONE. Action de $POCl_3$ en prés. de PCl_5 , **18**, 1273.

ROSINDULINE. Transformation en sels de phénylnaphthénazonium (*Kehrman*), **18**, 394.

— (ETHYL-). Propr., **18**, 1274.

— (MÉTHYL-). Prép. Propr., Sels, **18**, 1274.

— (ms-MÉTHYL-). Prép. Propr. Chlorhydrate, azotate, sels d'or et de platine, **18**, 855.

— (PHÉNYL-). Prép. Propr., **18**, 1274.

RUBIDIUM. Mode de préparation, **18**, 614. — Sels doubles de Rb, **18**, 616.

— (AMIDURE DE). Prép. Propr., **18**, 980.

— (BIOXYDE DE). Prép. Propr., **18**, 615.

— (CARBONATE ACIDE DE MG ET DE). Prép. Propr., **18**, 616.

— (CHLORURE DOUBLE DE Pb ET DE). Prép. Propr., **18**, 616.

— (DIBROMO-IODURE DE). Prép. Propr., **18**, 431.

— (PHOSPHATE DE MG ET DE). Composition, propriétés, **18**, 616.

— (SÉLÉNATE DE). Etude comparative de ce sel avec les sélénates de potassium et de césium, **18**, 1128.

RUTHÉOCYANURES. Procédés de préparation et réactions, **18**, 201.

S

SACCHARÉINE (DIÉTHYL-m-AMIDOPHÉNOL-). Action de l'anhydride acétique, **17**, 699. — Ethylation, **17**, 700.

— (DIMÉTHYL-m-AMIDOPHÉNOL-). Prép. Propr., **17**, 699.

— (ETHYL-m-AMIDOPHÉNOL-). Prép. Propr. Dérivé acétylé, **17**, 699.

— (PHÉNYL-m-AMIDOPHÉNOL-). Prép. Propr., **17**, 699.

— (RESORCINE-). Prép. Propr. Dérivé acétylé, **17**, 695. — Constitution, dérivés bromé et iodé, **17**, 696.

— (TÉTRAÉTHYL-m-AMIDOPHÉNOL-). Prép. Propr., **17**, 697. — Constitution, chlorhydrate, sulfate, **17**, 698.

— Dérivé acétylé, **17**, 699.

SACCHARÉINES. Nom donné aux matières colorantes dérivées de la saccharine de Fahlberg, **17**, 691. — Leur constitution probable (*Monnet et Katschet*), **17**, 693. — Réclamation de priorité (*Sisley*), **17**, 821; réponse à M. Sisley (*Monnet et Katschet*), **17**, 1030.

SACCHARIMÉTRIE. Dosage volumétrique du cuivre appliqué à la saccharimétrie, **17**, 137. — Détermination iodométrique du saccharose, **18**, 1279.

SACCHARINE DE FAHLBERG [ou o-sulfamide benzoïque]. Produits de condens. avec les phénols [ou saccharéines] (*Monnet et Katschet*), **17**, 691; (*Sisley*), **17**, 821. — Condensation avec la résorcine, **17**, 694; — avec les m-amidophénols alcoylés, **17**, 697. — Réponse à M. Sisley au sujet des saccharéines (*Monnet et Katschet*), **17**, 1030. — Préparation et solubilités d'un certain nombre de dérivés de la saccharine (*Eckeroth et Körppen*), **18**, 1087. — Recherche de la saccharine dans le vin (*Morpurgo*), **18**, 1358.

SACCHARIQUE (Acide MÉTHYLENE-). Prép. Propr. Constitut., sels, **18**, 27.

SACCHAROSE. Oxydation par MnO^4K , **17**, 104. — Dosage du sucre interverti (*Leys*), **17**, 255. — Allotropie du sucre de canne, **18**, 678. — Loi de contraction dans la dissolution du sucre dans l'eau (*Wohl*), **18**, 679. — Présence du raffinose dans le sucre de betteraves d'origine américaine, **18**, 680. — Sur la clarification du jus de canne à sucre (*Beeeson*), **18**, 736. — Densité et pouvoir réducteur du sucre interverti, **18**, 871.

- SAFRANINE.** Sur la constitution de la safranine; réponse au travail de Nietzki (*O. Fischer*), **18**, 275. — Constitution de la safranine (*Nietzki*), **18**, 652.
- SAFRANINES.** Relations entre les safranines et les bases azoniées (*Fischer et Hepp*), **18**, 855.
- SAFRANINONE** [ou amidobenzolindone]. Prépar. Dérivé acétylé et combinaison salicylaldehydique, **18**, 855.
- SAFRANOL.** Éther monoéthylque, chlorhydrate, dérivé acétylé, **18**, 855.
- SAINDOUX.** Dosage des graisses solides dans le saindoux, **18**, 734.
- SALICINE.** Prépar. Propriétés et réactions de ses dérivés halogénés, **18**, 1343.
- SALICYLIQUE (Acide)** [ou *o*-oxybenzoïque]. Action sur la phénylméthylpyrazolone, **17**, 315. — Condensation avec le chloracétylpyrogallol, **18**, 57.
- SALICYLIQUE (Aldéhyde).** Action sur l'urée, **17**, 674. — Combinaison avec la semioxamazide, **18**, 836. — Produits de condensat., **18**, 1155. — Dérivé sulfonique et ses sels, **18**, 1156. — Action physiologique de l'aldéhyde et de son oxime, **18**, 1237. — (Aldéhyde ACÉTYL-). Prépar. Propriétés. Conversion en coumarine, **17**, 515. — (Aldéhyde PICATL-). Prépar. Propriétés. Hydrazone, **18**, 965.
- SALIGÉNINE (Dibromo-)** Prépar. Propriétés, **18**, 844.
- SANG.** Action du sérum d'anguille sur la coagulation du sang (*Delezenne*), **17**, 669; **18**, 1354. — Action de la lumière sur l'oxydation des matières colorantes du sérum sanguin, **17**, 670. — L'argon et l'azote dans le sang, **17**, 1049. — Sur la coagulation du sang chez les oiseaux, **17**, 1050. — Recherches sur le sang des animaux nouveaux-nés, **18**, 688. — Pompe à mercure pour la détermination des gaz du sang, **18**, 689. — Méthode de dosage du fer dans le sang, **18**, 738. — Relations biologiques entre les matières colorantes des feuilles et du sang (*Nencki*), **18**, 813. — Détermination de la nature des taches de sang sur tissus, **18**, 1024. — Absence de l'argon dans les matières colorantes du sang, **18**, 1191. — Antagonisme des agents accélérateurs et retardateurs de la coagulation du sang, **18**, 1242. — Sur les substances réductrices du sang, **18**, 1246. — Action de l'excitation sur la formation des globules rouges du sang, **18**, 1356.
- SANTONINE.** Action physiologique de quelques dérivés de la santonine, **18**, 297. — Produit d'addition avec l'acide azotique, **18**, 593. — Transformation dans l'organisme en des oxysantonines isomériques, **18**, 932. — Constitution, **18**, 1278. — (Oxy-). Formation des isomères α et β dans l'organisme, propriétés, **18**, 932. — Phénylhydrazones, dérivé acétylé et constitution de l'oxysantonine, **18**, 1278.
- SANTONINIQUE (Acide α -Oxy-).** Forme. Composition du sel de Ba, **18**, 932.
- SANTONIQUE (Acide).** Constitution d' produits d'oxydation de cet acide, **18**, 589.
- SAPONINE.** Sa présence dans les idées, **17**, 935.
- SAVONS.** Savon calcaire trouvé dans les fouilles d'Abydos, **17**, 1012. Dosage du phénol dans les savons, **18**, 604.
- SCOPOLAMINE.** La scopolamine (Schmidt) constitue un mélange de deux bases isomériques, l'hyoscyamine de Ladenburg et l'atropine (*Hess*), **18**, 499. — Cette base n'est pas un mélange de deux isomères, l'hyoscyamine et l'atropine (*Schmidt*), **18**, 499.
- SCORIES.** Composition chimique et leur agricole des scories de déphosphoration, **17**, 319. — Analyse chimique des scories basiques renfermant du phosphore, **18**, 673.
- SÉBACIQUE (Acide).** Étude thermique de l'acide sébacique et de son neutre de potassium, **17**, 745.
- SÉDANOLITE.** Formation de cet anhydride qui constitue le principe actif de l'essence de céleri, **17**, 1022. — Schéma de constitution, **18**, 1236. — Action du cyanure de potassium sur la sédanolite, **18**, 1237.
- SÉDANOLIDECARBONIQUE (Acide l'hydro-).** Forme. Sel de Ag, **18**, 1237.
- SÉDANOLIQUE (Acide).** Extraction, composition, propriétés, conversion en sédanolite, **18**, 1022. — Ce composé constitue l'acide *o*-oxamyl-2-tétrahydrobenzoïque, **18**, 1235. — Transformation par réduction en l'acide *o*-oxamylhexahydrobenzoïque et par oxydation permanganique en l'acide *o*-oxamylbenzoïque, **18**, 1235.
- SÉDANONIQUE (Acide).** Produits de décomposition, constitution, **18**, 965. — Origine, propriétés, hydrazones, oxime, **18**, 1022. — Ses produits d'oxydation par MnO_4K , réduction par le sodium et l'alcool en l'acide *o*-oxamylhexahydrobenzoïque, **18**, 1234. — Anhydride, dérivé acétylé, **18**, 1235. — L'acide sédanonique possède la constitution de l'acide *o*-valéryl- Δ^1 -tétrahydrobenzoïque, **18**, 1236.

SÉDANONOXIME. Transposition sous l'influence de SO_4H^+ , 18, 965.

SÉLÉNIATES. Etude comparative des sélénates de K, Rb, Cs, 18, 1128.

SÉLÉNIO-SULFARSÉNIATES. Préparation et composition de divers sélénio-sulfarséniates de sodium, 18, 1027.

SÉLÉNIQUE (Anhydride). Etude thermique, 17, 250.

SÉLÉNIO-CHLORURE. Densité de vapeur du sélénium, 18, 1034. — Son action sur l'organisme, 18, 1356.

SELS. La neutralité des sels et les indicateurs colorés (*Lesœur*), 17, 23. — Action des bases libres sur les sels, 17, 460. — Combinaisons des sels métalliques avec les bases organiques, 17, 726. — Electrolyse des sels en prés. d'ammoniaque, 18, 2. — Dissociation des sels halogénés en solution aqueuse, 18, 661. — Sur la précipitation des sels, 18, 661. — Volatilité de certains sels minéraux, 18, 667. — Analogies des sels de calcium, strontium et baryum, 18, 823. — Décomposition des sels d'argent par la pression, 18, 1194.

SELS COMPLEXES. Sels haloïdes doubles de plomb et d'ammonium, 17, 346. — Sulfantimonites de potassium, 17, 842. — Sulfures doubles d'or et d'autres métaux, 18, 199. — Bromure de cuivre et d'aniline, acéto-bromures de cuivre et d'aniline, 18, 436. — Fluorures et fluosels des composés ammoniacocobaltiques, 18, 535, 537. — Quelques sels doubles de rubidium, 18, 616. — Ferrocyanures doubles de zinc et de potassium, de manganèse et de potassium, 18, 670. — Oxalates doubles de Na et Zr, de K et Zr, de Am et Zr, 18, 671. — Sur les platycyanures et les soi disant platoxalates isomères, 18, 693. — Nouveau sel double de platosemidiamine, 18, 694. — Sels ammoniacocobaltiques, 18, 695. — Sulfoarsénates, 18, 695. — Chromates doubles, 18, 826. — Ferrisels alcalins de l'acide sulfureux, 18, 827. — Nouvelle classe de combinaisons ammoniométalliques, 18, 828. — Séléniosulfarsénates de sodium, 18, 1027. — Iodure double de potassium et de plomb, 18, 1036. — Arsénates de chrome et de potassium, 18, 1251.

SEMICARBAZIDE [ou carbamate d'hydrazine]. Action du cyanogène, 18, 801.

— (ALLOXANE-). Prép. Propr. Anhydride et sa constitution probable, 18, 549.

— (CYANO-). Prép. Propr. de l'azotate, 18, 801.

— (DICYANO-) Prépar. Propr. Amidoxime, 18, 801.

— (DIMÉTHYLALLOXANE-) Prép. Propr. 18, 549. — Anhydride et sa transformation par les alcalis, 18, 550.

— (MÉTHYLPHÉNYL-). Format. Propr. Dérivé nitrosé, 18, 851.

SÉMIOXAMAZIDE. Prép. Propr. Chlorhydrate, sulfate, sels de Ag, Cu, urée correspondante, 18, 835. — Dédoublément par la chaleur, ses combinaisons avec les aldéhydes et les cétones, 18, 836.

SÉNÉVOLS. Voy. THIOCARBONIMIDES.

SERPENTINE. Analyse de quelques variétés de serpentine, 18, 1255.

SESQUITERPÈNES. Cédrene, 17, 486.

SÈVE. Etude chimique des sèves de divers végétaux, 17, 88.

SILICE. Dosage de la silice dans les laitiers des hauts-fourneaux, 18, 1197. — Séparation de la silice d'avec l'acide tungstique, 18, 1197.

SILICIUM. Dosage rapide du silicium dans les fers siliciés, 18, 675.

SILICIURES. Composition du siliciure de cuivre et de quatre siliciures de fer, 18, 669.

SINALBINE. Propriétés, composition et dédoublément de ce glucoside, 18, 1116. — Dédoublément par la myrosine, combinaison avec le sulfate mercurique, constitution, 18, 1345.

SINAPINE. Constitution probable et sels de cet alcaloïde, 18, 1116. — Dédoublément par l'eau de baryte, 18, 1346.

SINAPIQUE (Acide). Formation, formules de constitution, 18, 1116. — Propriétés, réactions, oxydation, constitution, 18, 1346.

SINIGRINE. Propriétés, composition et dédoublément de ce glucoside, 18, 1115. — Dédoublément par la myrosine, par l'azotate d'argent, par l'eau de baryte, constitution, 18, 1345.

SOBRÉROL [ou Δ^1 -menthène-2.6-diol]. Oxydation par MnO_4K , éther diacétique, 18, 152. — Contribution à l'histoire du sobrérol, 18, 1338. — Action de l'anhydride acétique, 18, 1339.

SOBRÉRYTHRITE [ou menthane-1.2.6.8-tetrol]. Prép. Structure, 18, 152.

SODIUM. Sa présence dans l'aluminium préparé par électrolyse, 17, 4; — dans l'aluminium commercial, 18, 951. — Spectre du sodium (*de Gramont*), 17, 779.

— (AMIDURE DE). Dérivés de substitution, 18, 979.

— (ANTIMONIOMUCATE DE). Prép. Propr. 18, 109.

— (CARBONATE DE). Développement de la fabrication de la soude et des industries qui s'y rattachent au

- cours des vingt-cinq dernières années, **18**, 621.
- (CARBURE DE). Préparat., **17**, 540.
 - (CHORACÉTATE DE). Action sur le nitrophenol sodé, **18**, 964.
 - (CHLORURE DE). Chaleur de dissolution, **18**, 614. — Ses variations de forme cristalline en rapport avec la composition des dissolutions où le sel cristallise, **18**, 824, 1286.
 - (*p*-DIAZOSULFANILATE DE). Réduction par l'amalgame de sodium, **18**, 853.
 - (ETHYLATE DE). Produits d'addition colorés qu'il forme avec quelques dérivés nitrés de la série aromatique, **18**, 841. — Action sur les bromamides, **18**, 965.
 - (FORMIATE DE). Prép. Propr. du sel hydraté, **17**, 105.
 - (HYDRATE DE). Purification de la soude à l'alcool, **18**, 1249.
 - (HYPOBROMITE DE). Son action sur certains phénols, **17**, 466.
 - (MOLYBDONITRATE DE). Prépar. Propr., **18**, 109.
 - (NITROPRUSSIATE DE). Constitution de ce corps et des sels qui en dérivent par l'action directe des cyanure, azotite, arsénite, sulfite de sodium et de l'ammoniaque (*Hofmann*), **18**, 323. — Préparation de ce sel (*Hyde*), **18**, 737.
 - (PEROXYDE DE). Son emploi pour la séparation des métaux de la famille du fer, **18**, 985.
 - (SÉLÉNIO-SULFARSÉNATES DE). Prép. Composition, **18**, 1027.
 - (SULFATE DE). Etude de la viscosité des solutions de ce sel, **18**, 180.
 - (SULFOSÉLÉNURE DE). Prép. Composition, **18**, 1027.
 - (SULFURE DE). Oxydation électrolytique, **17**, 99.
 - (TARTRATE DE AM ET DE). Dédoublement par la chaleur, **18**, 1071.
 - (TARTRATE DE K ET DE) [ou sel de Seignette]. Dédoublement par la chaleur, **18**, 1071.
 - (TÉTRAMÉTAPHOSPHATE DE). Sel tétrasodique, **18**, 191.
 - (*p*-TOLYLNITROSAMINOSULFONATE DE). Prépar. Action de l'eau, de l'H, de l'éthanol, du chlorhydrate d' α -naphthylamine, **18**, 879.
 - (TUNGSTOBITARTRATE DE). Prép. Propr., **18**, 109.
- SOIE. Absorption de l'acide picrique par la soie, **18**, 298; — des acides dilués, **18**, 299.
- SOLUBILITÉS. Solubilité de l'ecgonine, **17**, 734. — Solubilité réciproque des liquides, **17**, 1003. — Sur les courbes de solubilités des mélanges, **18**, 659. — Etude de la sursatura-

tion (*Ostwald*), **18**, 818. — Influence de l'affinité chimique sur la solubilité, **18**, 819. — Influence de la pression sur la solubilité, **18**, 822. — Sur les abaisséments de solubilité, **18**, 820. — Solubilité de quelques corps hydratés dans l'alcool, l'éther, **18**, 947. — Solubilité de chaux en prés. des chlorures de potassium et de sodium, **18**, 102. — Solubilité de quelques sels très solubles dans l'eau, **18**, 1006. — Solubilité des solides dans les vapeurs, **18**, 1189.

SOLUTIONS. Recherches sur les solutions salines; chlorure de lithium **17**, 1001. — Solutions et pseudo solutions, **18**, 977. — Tension superficielles des solutions diluées **18**, 1030. — Influence de la constitution chimique de composés organiques sur leur faculté de former des solutions solides, **18**, 1285. — Sur un équilibre instable de solutions salines, **18**, 1285. — Voy. aussi DISSOLUTION.

SOUFRE. Chaleur spécifique à l'état de viscosité, **17**, 92. — Les méthodes de dosage du soufre dans le fer, l'acier et la fonte (*Lucas*), **17**, 14. — Application de la méthode de dosage colorimétrique du plomb à dosage du soufre dans le fer, l'acier et la fonte, **17**, 150. — Absorption de l'hydrogène sulfuré par le soufre liquide, **17**, 249. — Conditions de la combinaison directe du soufre de l'hydrogène, **17**, 537. — Action du soufre au rouge sur les alliages d'or, **18**, 199. — Action du soufre sur les combinaisons organiques non saturées, **18**, 564. — Dosage du soufre dans la fonte (*Phillips*), **18**, 622; (*Blair*), **18**, 675.

SPARTÉINE. Constitution de ses produits d'oxydation, l'oxyspartéine, la dioxyspartéine, **18**, 723. — Dédoublement par l'eau oxygénée, **17**, 724.

— (DIOXY-). Déhydroxylation par H, **18**, 724.

— (OXY-). Constitution, **18**, 724.

SPECTRALES (Recherches). Nouvelle pareil pour l'application de l'analyse spectrale à la reconnaissance des gaz (*Berthelot*), **17**, 458. — Spectre d'absorption de quelques corps organiques incolores et ses relations avec la structure moléculaire, **17**, 726. — Observations sur les aspects des composés (*de Gramont*), **17**, 774. — Spectres de dissociation de sels fondus. Métaux alcalins : sodium, lithium, **17**, 778; potassium **17**, 780. — Métalloïdes : chlor **17**, 897; brome, **17**, 899; iode

- 17, 900.** — Expériences de spectrostéréochimie, **18, 514.**
- STACHYDRINE.** Son extraction des feuilles du citrus vulgaris; ses propriétés, chlorhydrate, chloraurate, chloroplatinate, éther méthylique, **18, 497.**
- STANNIQUE (Acide).** Transformation de l'acide métastannique en un nouvel acide, l'acide parastannique, et en chlorure de parastannyle, **17, 1005.**
- STÉARIQUE (Acide).** Son dosage dans les graisses, **18, 735.**
- (Acide Oxy.). Formation en partant de l'acide oléique, **17, 1037.**
- STÉAROCAULIQUE (Acide).** Origine, composition, **18, 1021.**
- STÉAROLACTONE.** Formation en partant de l'acide oléique, **17, 1037.**
- STÉAROTOLUÈNE.** Propr. Oxime, **18, 349.**
- STÉARYLTHIOCARBONIMIDE.** Préparat. Dérivés divers, **18, 445.**
- STÉRÉO-ISOMÉRIE.** Copellidines stéréo-isomériques, **18, 55.** — Contribution à la soi-disant stéréochimie de l'azote, **18, 348.** — Recherches stéréochimiques dans la série pipéridique, **18, 493, 804.** — Conicines stéréo-isomériques, **18, 494.** — Expériences de spectrostéréochimie, **18, 514.** — Acides caroniques stéréo-isomères, **18, 588.** — Acides tribasiques stéréo-isomériques $C^{18}H^{10}O^6$ et acides cyclométhyléniques tétrabasiques $C^{18}H^{10}O^8$ dérivés de l'acide santonique, **18, 589-592.** — Pouvoir rotatoire de stéréo-isomères, **18, 659.** — Glycols stéréo-isomériques formés dans l'oxydation du méthylisoeugénol, **18, 706.** — Syndiazosulfonates et antidiazosulfonates, **18, 716.** — Stéréo-isomérisation des pipérazines substituées, **18, 886.** — Isomérisation optique dans la série du citronellol, **18, 898.** — Stilbènes stéréo-isomériques, **18, 1144.** — Dibromoéthènes isomériques, **18, 1198.** — Isomérisation *cis* et *trans* des lactones, **18, 1199.** — Stéréo-isomérisation des acides phénylnitrocinnamiques, **18, 1203.** — Isomères stéréochimiques des acides phénylcinnamiques, **18, 1204.** — Sur l'isomérisation *cis-trans* dans la série terpénique, **18, 1277.** — Voy. aussi ISOMÉRIE, TAUTOMÉRIE.
- STÉRILISATION.** Stérilisation des moûts de fruits, **17, 523.** — du cidre au moyen de la formaline, **18, 1248.**
- STILBÈNE [ou diphenyléthène].** Préparation d'un stéréo-isomère du stilbène ordinaire par l'action du benzénethiol sodé sur la modification 3 du dibromure de stilbène, **18, 1143.**
- (β -CHLORO-). Prépar. Propr. Dichlorure et dibromure, **18, 872.** — Dérivés nitrés, **18, 873.**
- (ETHYLCHLORO-). Prépar. Propr., **18, 873.**
- (MÉTHYLCHLORO-). Prépar. Propr. Dibromure et dichlorure, **18, 873.**
- STRONTIUM.** Analogies des sels de Ca, Sr, Ba, **18, 828.**
- (AMALGAMES DE). Préparation de l'amalgame $Hg^{14}Sr$ cristallisé, **17, 390.**
- (BORURE DE). Prépar. Propr. Analyse, **17, 1019.**
- (CHROMATE DE). Action sur le chlorure mercurique, **17, 471, 473.**
- (SULFURE DE). Méthode pour l'obtenir très phosphorescent, **17, 725.** — Stabilité des sulfures de strontium phosphorescents, **17, 1006.**
- STRUCTURE.** Relations du spectre d'absorption de quelques corps organiques incolores avec leur structure moléculaire, **17, 726.** — Structure de la chaîne amyénique, **18, 172.** — Déterminations de structure dans le groupe des terpènes (Baeyer), **18, 480, 587.** — Schémas de structure des produits d'oxydation de l'acide santonique, **18, 591, 592.** — Figure dans l'espace représentant la structure du benzène (Collie), **18, 1112.**
- STRYCHNINE.** Combinaisons moléculaires avec la bromacétophénone, **18, 1112.**
- STYROLÈNE.** Transformation réversible du styrène en mélastyrène sous l'influence de la chaleur, **17, 936.**
- SUBÉRIQUE (Acide).** Etude thermique de l'acide et de ses sels de K, **17, 745.**
- SUBÉRIQUE (Dialdéhyde).** Voy. OCTANEDIAL-1.8.
- SUBÉRONE [ou cycloheptanone].** Condensation avec la benzaldéhyde, **18, 1322.**
- (DIBENZYLIDÈNE-). Prépar. Propr. Tétrabromure, **18, 1322.**
- SUBSTITUTIONS.** Influence des substitutions sur la marche des réactions cétoniques, **18, 72, 186.** — Emploi de l'azoture de magnésium comme agent de substitution, **18, 1026.**
- SUCCINAMIQUE (Acide o - Bromo - p - ÉTHOXYPHÉNYL-).** Prépar. Propr. Sel de sodium, **18, 1039.**
- SUCCINANILE.** Transformation par PCl^5 en chlorure de dichloromaléinanile et Az-phényltétrachloropyrrol, **18, 747.**
- (DIMÉTHYL-) ASYMÉTR. Action de PCl^5 , **18, 752.** — Formation, **18, 914.**
- (DIMÉTHYLCHLORO-) ASYMÉTR. Prépar. Propr., **18, 753.**

— (DIMÉTHYLDICHLORO-) ASYMÉTR. Prépar. Propr. Ether diphenylique, dichlorure, **18**, 752. — Réduction du dichlorure par l'amalgame de sodium, **18**, 753.

— (TÉTRACHLORO-). Format. Propr., **18**, 748.

SUCCINIMIDE. Action de PCl_5 , **18**, 754.

— Action de l'éthylate de sodium sur la succinimide bromée, **18**, 965.

— (ACÉTYL-). Prépar. Propr., **18**, 835.

— (α -AMINOÉTHYLIDÈNE-). Prépar. Propr. Constitution, **18**, 835.

— (o-BROMO-p-ÉTHOXY-) [ou bromopyrantine]. Prépar. Propr. Dédoublément par HCl , **18**, 1038.

— (p-CRÉSYL-). Action de PCl_5 , **18**, 749.

SUCCINIQUE (Acide) [ou butanedioïque]. Étude des acides du groupe succinique, **18**, 13-19. — Volatilité des acides succiniques substitués avec la vapeur d'eau, **18**, 16. — Amines acides et imides de l'acide succinique, **18**, 18. — Structure des éthers composés de l'acide succinique, **18**, 1002.

— (Acide AMINO-) [ou aspartique]. Pouvoir rotat. de ses solutions aqueuses, **18**, 644.

— (Acide ANILIDOBROMO-). Prépar. Propr. Dérivés, **18**, 24.

— (Acide DIACÉTYL-). Propriétés et dérivés des isomères α , β , γ , **18**, 420.

— (Acide DIBROMO-). Décomposition des acides dibromés par l'eau, **18**, 437.

— (Acide DISOPROPYL-) SYMÉTR. Prépar. Propr., **18**, 16. — Anhydride, imide, phénylimide, p-crésylimide, β -naphthylimide, etc., **18**, 17.

— (Acide DIMÉTHYL-) ASYMÉTR. Points de fusion de l'acide, de l'anhydride, de la phénylimide, de la crésylimide, de la naphthylimide, etc. (Auwers et Schlosser), **18**, 18. — Points de fusion des imides et acides amidés substitués dérivant de l'acide diméthylsuccinique asymétr. (Kerp), **18**, 834. — Format. Anhydride (Tiemann), **18**, 914.

— (Acide DIMÉTHYLAMINO-) [ou diméthylaspartique]. Prépar. Propr. Ether diéthylique, sels, **18**, 216.

— (Acide IONO-). Préparation du sel de plomb, **18**, 635.

— (Acide MÉTHYLANILIDO-). Compos. Propr., **18**, 19.

— (Acide MÉTHYLÉTHYL-) ASYMÉTR. Prépar. Propr. p-Toluide, **18**, 18.

— (Acide β -NAPHTALIDO-). Propr. Amide, **18**, 19.

— (Acide NITRANILIDO-). Propr. des isomères ortho et para, **18**, 19.

— (o-OXYPHÉNYL-). Format. Propr. Sels de Na, Ca, Ba, anhydride et son dérivé acétylé, **18**, 784.

— (Acide OXYTRIMÉTHYL-) Synthèse, propriétés, **18**, 113. — Sels de Am Ca, anhydride acétylé, phénylimide γ -crésylimide, **18**, 114.

— (Acide PHÉNYL-) Prépar. Propr. Anhydride, **18**, 782.

— (Acide TÉTRAMÉTHYL-) Propr. Anhydride, p-crésylimide, β -naphthylimide, **18**, 17. — Ethers méthyliques et éthyliques, **18**, 18.

— (Acide TOLUIDO-) Propriétés, **18**, 18. — Amide, **18**, 19.

— (Acide TOLUIDOBISOMO-) Prépar. Propr. Dérivés, **18**, 25.

SUCCINODIANILÉ (DIMÉTHYLDICHLORO-) ASYMÉTR. Prépar. Propr., **18**, 753.

SUCCINYLE (CHLORURE DE). Action sur la p-nitraniline, **18**, 389; — sur l'acide géniol à 100°, **18**, 1002.

— (PEROXYDE DE). Préparat. Propr. Action de la phénylhydrazine, **18**, 334.

SUCRES. Caroubinose, **17**, 958.

— Action des alcalis sur les sucres (Lobry de Bruyn et Van Ekenstein), **17**, 1039-1041. — Densité et pouvoir réducteur des solutions de dextrose, de lévulose et de sucre inverti, **18**, 871. — Synthèse d'un nouveau sucre réducteur par la condensation de l'aldéhyde glycolique, **18**, 991. — Dosage du sucre par l'analyse de la liqueur de Fehling ajoutée en excès, **18**, 1023. — Réduction des sucres par volt électrolytique, **18**, 1023. — Dosage du sucre dans l'urine (Carpene), **18**, 1279. — Détermination iodométrique du sucre (Ramijs), **18**, 1279. — Détermination de différentes espèces de sucre (Borntraeger), **18**, 1280. — Nouvelle méthode d'analyse quantitative du sucre (Pfäfer), **18**, 1280.

SUINT. Composition du suint, **18**, 598. — Quantité d'azote contenu dans le suint, **18**, 1024.

SULFAMIQUE (Acide). Voy. AMINOSULFONIQUE (Acide).

SULFANILIQUE (Acide). Voy. AMINOSULFONIQUE (Acide).

SULFANILIQUE (Acide) [ou aminobenzènesulfonique]. Action du tétraméthylaminobenzhydrol sur les isomères para et méta, **17**, 517. — Formation d'acide o-sulfanilique, **18**, 841. — Transposition de l'acide phénylsulfamique en acide p-sulfanilique, **18**, 841.

SULFATES. Décomposition des sulfates anhydres par le gaz chlorhydrique (Colson), **17**, 258. — Nouveaux sulfates isomorphes de la série magnésienne, **18**, 980.

SULFAZOTÉS (Acides). Leur vitesse de décomposition, **18**, 86.

SULFITES. Action des sulfites alcalins sur le *m*-dinitrobenzène, **18**, 30.

SULFOCAMPHYLIQUE (Acide). Formation au moyen de l'acide isolauronique, **17**, 844.

SULFONIQUES (Acides). Sur la transposition des acides sulfoniques, **18**, 1318.

SULFOXYARSÉNATES. Monosulfoxyarsénates trimétalliques et monométalliques, **18**, 695.

SULFURÉINE (RÉSORCINE-). Prépar. Prop. Sa formation utilisée pour la recherche de la saccharine de Fahlberg, **17**, 822.

— (TÉTRABROMORÉSORCINE-). Prépar. Prop., **17**, 823.

SULFURÉINES. Mode de formation et constitution de ces matières colorantes ; leurs rapports avec les saccharéines, **17**, 822.

SULFURES INORGANIQUES. Solubilité des sulfures de cobalt et de nickel dans les sulfures alcalins, **17**, 324. — Formation des sulfures métalliques par des influences mécaniques, **17**, 504. — Action d'une haute température sur les sulfures de cuivre, bismuth, argent, étain, nickel, cobalt, **17**, 537. — Diffusion des sulfures à travers l'acier, **18**, 193. — Sulfures doubles d'or et d'autres métaux, **18**, 199. — Préparation des sulfures métalliques par l'électrolyse, **18**, 321. — Action des vapeurs acides sur les sulfures métalliques, **18**, 617.

SULFUREUX (Acide). Formation d'acide dithionique dans l'oxydation de l'acide sulfureux par MnO^+K , **18**, 947.

SULFURIQUE (Acide). Action de l'acide sulfurique étendu sur les azotates en présence de l'éther, **17**, 501. — Titrage des liqueurs d'acide sulfurique (Marboutin et Pécouf), **17**, 880. — Dosage volumétrique de l'acide sulfurique combiné (Marboutin et Molinié), **17**, 950, 953. — Réduction de SO^+H^+ par le cuivre, **18**, 188. — Méthode photométrique pour la détermination quantitative de l'acide sulfurique (Hinds), **18**, 541.

— (Acide) ETHYL. Préparation au moyen de gaz renfermant de l'éthylène, **18**, 1256.

SULFURYLE (CHLORURE DE). Ses constantes physiques, **18**, 824. — Son action sur le thymol, **18**, 844 ; — sur le *p*-crésol, **18**, 845.

SUMAC. Matière colorante du sumac de Sicile (Perkin et Allen), **18**,

510. — Falsification du sumac et son analyse (*Spica*), **18**, 1357.

SURFUSION. Influence de la surfusion sur le point de congélation des dissolutions de chlorure de sodium et d'alcool (*Raoult*), **17**, 639. — Correction due à la surfusion dans une détermination cryoscopique (*Ponsot*), **17**, 741. — Etude de la surfusion (*Ostwald*), **18**, 818.

SURSATURATION. Etude de la sursaturation (*Ostwald*), **18**, 818.

SYMÉTRIE. Sur la symétrie cristalline, **18**, 1281.

SYNTHÈSES. Synthèses d'amides et de fluorures d'acides, **17**, 55. — Synthèses au moyen du tétrachlorure d'*o*-phtalyle dissymétrique (*Haller et Guyot*), **17**, 783, 966, 982. — Modification de la méthode de MM. Friedel et Crafts permettant d'obtenir des rendements élevés dans les synthèses faites à l'aide du chlorure d'aluminium (*Verley*), **17**, 906. — Synthèses à l'aide du cyanosuccinate d'éthyle (*Barthe*), **17**, 1037. — Synthèses dans la série de la quiazoline, **18**, 47. — Méthode générale de synthèse des acides non saturés- $\gamma\delta$, **18**, 218. — Synthèses effectuées au moyen de l'éther phénylmalonique, **18**, 239. — Synth. des acides β -hydroxylés, **18**, 632. — Synth. dans le groupe de la phénanthridine, **18**, 649. — Synth. chimiques effectuées au moyen des décharges obscures, **18**, 660. — Synthèse d'anneaux pentacarbonés (*Japp et Lander*), **18**, 700, 701, 702. — Synth. dans la série terpénique (*Wallach*), **18**, 194. — Sur la synthèse de l'acétylène (*Bone et Jerdan*), **18**, 986. — Synth. d'un nouveau sucre réducteur et inactif, **18**, 991. — Nouv. synth. des aldéhydes aromatiques, **18**, 1080. — Synth. de composés organiques au moyen du chlorure ferrique (*Nencki*), **18**, 1149.

T

TACHYDRITE. Essai de production d'un composé isomorphe avec la tachydrite, **17**, 165.

TAGATOSE. Prépar. Prop. Dihydrazones du *d*-tagatose et du pseudotagatose, **17**, 1040.

d-TALOSE. Format. Prop. Dihydrazone, **17**, 1041.

TANACÉTÈNE. Format. Constitution, **18**, 906.

- α-TANACÉTOGÈNEDICARBONIQUE (Acide).** Formation, conversion en acide pimélique, **18**, 902. — Constitution, **18**, 905. — Conversion en tanacétophorone, **18**, 906.
- β-TANACÉTOGÈNEDICARBONIQUE.** Formation **18**, 902. — Conversion par MnO^+K en acide ω-diméthyllévolique, **18**, 903. — Constitution, **18**, 901.
- TANACÉTOGÈNEDIOXYDE.** Format. Prop. Constitution, **18**, 904.
- TANACÉTONE** [ou thuyone]. Combinaisons de la série de la thuyone (Wallach), **18**, 899. — Son extract. de l'essence de tanaïse, oxydation permanganique, conversion de son oxime en carvacrylamine, transformation en un isomère non saturé, la carvolanacétone (Tiemann et Semmler), **18**, 902, 906. — Constitution (Wagner), **18**, 902; (Semmler), **18**, 905.
- α-TANACÉTONIQUE (Acide)** [ou α-thuyacétone]. Formation, chlorhydrate et bromhydrate de l'oxime, action de l'hypobromite (Wallach), **18**, 899. — Stéréo-isomérisie avec l'acide pinonique (?), ses transformations en méthoéthylheptanonolide, en acide α-tanacétogenedicarbonique, **18**, 902; — en acide β-tanacétogenedicarbonique, **18**, 905. — Constitution (Tiemann et Semmler), **18**, 905.
- β-TANACÉTOMIQUE (Acide)** [ou méthoéthyl-3-heptène-2-one-5-olique]. Formation, action de l'hypobromite, oxydation (Wallach), **18**, 900. — Transformation en acide β-tanacétogenedicarbonique, **18**, 92; — en méthyl-2-heptanedione-3,6, en méthoéthylheptanonolide (Tiemann et Semmler), **18**, 903; — en tuyacétone (Wallach), **18**, 900, 904.
- TANACÉTOPHORONE.** Format. Prop. Constitution, **18**, 906.
- TANACÉTYLAMINE.** Format. Dédoublement par HCl , **18**, 906.
- TANNIN.** Son dosage dans les écorces de chêne, **17**, 2. — Son action sur quelques alcaloïdes et urées composées, **17**, 462, 463, 543, 1046; — sur les bases quinoléiques, **17**, 1046. — Rôle des tannins dans les plantes et plus particulièrement dans les fruits, **17**, 1048.
- TANNIQUE (Acide).** Constitution incertaine (Schiff), **18**, 965.
- TARTRATES.** Dédoublement du sel de Seignette et du tartrate double de sodium et d'ammonium, **18**, 1071.
- TARTRAZINE.** Action des diazoïques sur ce corps (Gnehm et Benda), **18**, 650. — Définition et constitution de la tartrazine (Anschutz), **18**, 793; ce corps constitue une pyrazolone et représente le sel trisodique de l'acide tartrazique, **18**, 794. — Formation de la tartrazine à l'aide de l'acide acétyloxalique, **18**, 794.
- TARTRAZINOGÈNESULFONIQUE (Acide)** [ou 1.p-sulfoxyphenyl-3-carboxy-pyrazolone]. Prépar. Prop. de ses sels de Na, Ag, Ba, des tartrazinogènesulfonates monosodiques monocargentiques et monobarytiques, **18**, 795.
- TARTRAZIQUE (Acide)** [ou 1.p-sulfoxyphenyl-3-carboxy-4 p-sulfoxyphenylhydrazonopyrazolone]. Sels trisodiques, disodiques, tribarytiques, dibarytiques, **18**, 794. — Elher-sel trisodique et sa transformation en tartrazine par $NaOH$, **18**, 795.
- TATRIDIMIDE (DIBENZYLIMÉTHYL).** Prépar. Prop. de deux isomères, **18**, 426.
- (ÉTHYL-). Propriétés, **18**, 426.
- (MÉTHYL-). Prépar. Prop. Pouv. tatatoire, **18**, 426.
- TAUTOMÉRIE.** Etudes sur la tautomérie (Kaor), **18**, 417. — Tautomérie des acides α-aldéhydiques (Liebermann), **18**, 647, 1087.
- TEINTURE.** Contribution à l'étude des réactions tinctoriales (Reychler), **17**, 449. — Sur un point de la théorie de la teinture (Vignani), **17**, 890. — Nouvelle théorie de la teinture (Walker et Appleyard), **17**, 297.
- TELLURE.** Poids atomique, **18**, 326.
- (AZOTURE DE). Prépar. Prop., **17**, 254.
- (BROMURE DE). Prépar. Prop., chlorhydrate de bromure tellurique, **17**, 843.
- (FLUORURE DE). Formation, **17**, 1032.
- (IODURE DE). Prépar. Prop. chlorhydrate d'iodure tellurique, **17**, 843.
- (OXYFLUORURE DE). Prépar. Prop., **17**, 1032.
- TETRACHLORURE DE). Action de l'ammoniaque: réduction totale, combinaison avec AzH^+ , **17**, 253. — Action de HCl , **17**, 1032.
- TEMPÉRATURES CRITIQUES.** Température crit. des acides halogénés, **18**, 92.
- TENSION SUPERFICIELLE.** Tens. superficielle de l'eau et des solut. dilués, **18**, 1060.
- TÉRÉBENTHÈNE.** Action de l'acide sulfurique sur le térébenthène gauche, **17**, 895. — Combinaison du térébenthène congelé et refroidi à -21 avec le fluor liquide, **17**, 932.
- TÉRÉBIQUE (Acide).** Préparation par l'oxydation de la méthoéthylheptanonolide, **18**, 338; — par l'acide de BrH sur les acides cis et trans caroniques, **18**, 589.

- TÉRÉPHTALIQUE** (Acide DIODOSODIHO-). Prép. Propr. Constitut., **18**, 371.
 — (Acide MÉTHYL-). Format. Ether méthyllique, **18**, 817.
 — (Acide TÉTRAHYDROMÉTHYL-). Format. Propr. Ether méthyllique, **18**, 847.
 — (Acide TÉTRA-IODO-). Prép. Propr. des sels de Ca, Sr, Ba, Mg, Cd, Cu, **18**, 370. — Ethers diméthyllique, éthylique, propylique, chlorure de l'acide, **18**, 371.
- TERPÈNES**. Etude des terpènes et de leurs dérivés (*Armstrong*), **18**, 153.
 — Déterminations de structure dans le groupe des terpènes (*Baeyer*), **18**, 480, 587. — Le tricyclène, terpène dérivé du dibromure de pinène (*Godlewsky et Wagner*), **18**, 722.
 — Terpène synthétique dérivé d'un isomère de la pulégone (*Wallach*), **18**, 894. — Recherches sur les terpènes: dérivés halogénés du camphre (*Marsh et Gardner*), **18**, 929.
 — Recherches sur les terpènes (*Wallach*), **18**, 1110. — Sur l'isomérisie *cis-trans* dans la série terpénique (*Ginzberg*), **18**, 1277.
- TERPÉNYLIQUE** (Acide). Préparation par l'oxydation de la méthoéthylheptanonolide, **18**, 338.
- TERPINE** [ou *menthane-1.8-diol*]. Action de l'anhydride acétique, **18**, 1339.
 — (HYDRATE DE). Contribution à l'histoire de ce corps, **18**, 1338.
- TERPINÉOL** [ou *Δ¹-menthène-8-ol*]. Action de l'anhydride acétique, **18**, 1339.
- TERRE VÉGÉTALE**. Rôle que jouent les matières humiques dans la fertilité des sols, **17**, 735.
- TERRES RARES**. Sur les terres rares contenues dans les sables monazites (*Schutzenberger et Boudouard*), **17**, 158, 461. — Séparation du thorium des autres terres rares (*Dennis*), **18**, 197. — Éléments constitutifs de la monazite (*Drossbach*), **18**, 327. — Séparation du cérium, du lanthane et du didyme, **18**, 327. — Séparation des éléments de l'erbium, **18**, 328. — Quelques composés colloïdaux des terres rares, **18**, 539.
- TÉTAMÉTAPHOSPHMIQUE** (Acide). Constitution, modes de préparation, **18**, 190. — Sels de K, Na, Am, Ba, Ag, etc., **18**, 191.
- TÉTAMÉTHYLÈNÉCÉTONE**. Voy. CYCLOBUTANONE.
- TÉTAPHÉNYLÈNEPINACOLINE**. Modes de préparation, propriétés, action de la potasse alcoolique, **18**, 131. — Action de IH , **18**, 132.
- TÉTAPHÉNYLÈNEPINACONE**. Propriétés du diacétate, **18**, 132.
- TÉTRAZINE** (DIBENZYL-). Propriétés, **18**, 1226.
 — (DIBENZYLDIHYDRO-). Propriétés, **18**, 1226.
 — (DIBENZYLISODIHYDRO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, azotate, dérivé diacétylé, **18**, 1226.
 — DIISOPROPYLPHÉNYL-). Prép. Propr., **18**, 1228.
 — (DINAPHTYL-). Prép. Propr. Ebulition avec la potasse alcoolique, **18**, 1225.
 — (DINAPHTYLDIHYDRO-). Prép. Propr. Dérivé diacétylé, **18**, 1225.
 — (DIOXYBENZYLDIHYDRO-). Propr. Dérivé tétracétylé, dédoublement par HCl, **18**, 1226.
- TÉTRAZOL**. Nouvelle synthèse des dérivés phényliques du tétrazol, **18**, 685.
 — (DIBENZYLIDÈNE-DIPHÉNYL-). Modes de formation, **17**, 481, 485.
 — (DIPHÉNYL-). Synthèse, propriétés, **18**, 686.
 — (*p*-ISOPROPYLPHÉNYL-). Prép. Propr. Sels, éther méthyllique, **18**, 1227.
 — (β -NAPHTYL-). Prép. Propr. Sels, éthers méthyllique et éthylique, **18**, 1225.
- TÉTRAZOLINE** (AZ-DIPHÉNYL-) [ou diphenyltétrazine de Rubenian]. Prépar. Chlorhydrate (*Pellizzari*), **18**, 861; (*Bamberger*), **18**, 1049.
- THALLIUM** (AZOTURES DE). Prép. Propr. des azotures thalleux et thallos-thallique, **18**, 198.
 — (CYANOPLATINITE DE). Prép. Propr., **18**, 199.
 — (TELLURATE DE). Prép. Propr. du tellurate thalleux, **18**, 199.
- THÉBAÏNE**. Historique des recherches faites sur cet alcaloïde; ses relations avec la thébénine, dédoublements et constitution (*Freund*), **18**, 1179.
- THÉBAOL**. Formation, composition, dérivé acétylé, **18**, 1181.
- THÉBÉNINE**. Relations avec la thébaïne, dédoublements, constitution, **18**, 1180.
- THÉBÉNOL**. Formation, constitution, dérivé acétylé, action des alcalis, distillation avec la poudre de zinc, **18**, 1180.
- THÉOBROMINE**. Sa synthèse en partant de l'acide 3.7-diméthylurique, **18**, 1208.
 — (ETHYL-). Prépar. Chloraurate, chloroplatinate, etc. (*van der Hooften*), **18**, 1311. — Oxydation par le chlorate de potassium, formule de structure (*Pommerhne*), **18**, 1311.
- THÉORIES**. Sur un point de la théorie de la teinture (*Vignon*), **17**, 890. —

- Théorie thermochimique de la pile à électrodes de charbon (*Tommasi*), **17**, 963. — Théorie de l'eau de cristallisation (*Salzer*), **18**, 80, 770, 1213. — Nouvelle théorie de la teinture (*Walker et Appleyard*), **18**, 297. — Origine de la théorie atomique de Dalton (*Debus*), **18**, 663. — Sur la théorie des piles à liquides (*Loven*), **18**, 1285. — Sur la théorie des états correspondants (*Bakker*), **18**, 1286. — Théorie des combinaisons moléculaires (*Werner*), **18**, 1297.
- THERMOCIMIE. Etude thermique de l'hexaméthylènetétramine, de ses sels et de son hydrate (*Delépine*), **17**, 110; — de l'anhydride sélénique (*Metzner*), **17**, 250. — Sur la loi des constantes thermiques (*Tommasi*), **17**, 438. — Etude thermochimique du méthanal et de ses polymères (*Delépine*), **17**, 541, 849. — Etude thermique des dédoublements du glucose, **17**, 542. — Chaleur dégagée dans la fixation du brome sur quelques substances non saturées, **17**, 718. — Etude thermique de l'acide subérique et de ses sels de potassium, **17**, 745; — de l'acide sébacique et de son sel neutre de potassium, **17**, 746. — Considérations thermiques sur les diacides normaux de la série oxalique, **17**, 747. — Etude thermique de l'hydrobenzamide, de l'amarine et de la lophine, **17**, 859. — Réclamation de priorité au sujet de l'hydrogène naissant (*Tommasi*), **17**, 961. — Théorie thermochimique de la pile à électrodes de charbon, **17**, 963. — Etude thermique des solutions de chlorure de lithium (*Le moine*), **17**, 1004. — Détermination de la valeur en eau de la bombe calorimétrique, **18**, 977. — Thermochimie de l'hydrolyse des hydrates de carbone, **18**, 1062, 1191. — Chaleur d'occlusion de l'oxygène et de l'hydrogène par le noir de platine, **18**, 1192. — Etude préliminaire de la thermochimie du fer et de l'acier, **18**, 1193.
- THERMODYNAMIQUE. Sur les changements de volume adiabatiques des solutions, **18**, 611. — Essai de détermination des relations adiabatiques de l'éthane-oxy-éthane, **18**, 1069.
- THIAZOLINE (μ 2-DIMÉTHYL-). Prépar. Propr. Picrate, chloroplatinate, chloraurate, conversion en β -méthyltaurine, **18**, 263.
- (μ -ÉTHYL-). Prépar. Prop. Picrate, **18**, 263.
- (μ -MÉTHYL-). Préparat. Propr., **18**, 263.
- (β -MÉTHYLÉTHYL-). Prépar. Propr., **18**, 263.
- (β -MÉTHYL- μ -PHÉNYL-). Préparat. Propr., **18**, 341.
- (μ -PHÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 263.
- THIAZOLINES. Nouveau mode de préparation des thiazolines, **18**, 262.
- THIOACÉTIQUE (Acide) [ou *éthioacétique*]. Action sur les solutions de sels de bismuth, **18**, 1137. — Anhydride thioacétique, **18**, 1138.
- (Acide THIOBENZOYL-). Préparat. Propr. Constitution de l'anhydride et action de la phénylhydrazine sur ce disulfure, **18**, 565.
- THIOANILINE. Formation, constitution (*Kehrmann et Bauer*), **18**, 347. — Format. Propr. Dérivés de l' α -thioaniline (*Nietzki et Rothof*), **18**, 356.
- THIOBENZAMIDE (α -ÉTHYL-). Format. Propr., **18**, 373.
- THIOBENZOPHÉNONE. Préparat. Propr. Oxime, **18**, 565.
- THIOBENZOL-3.1.2 (ACÉTYLPHÉNYLAMINO-4-). Prépar. Propr., **18**, 261.
- (BENZOYLPHÉNYLAMINO-4-). Prépar. Propr., **18**, 262.
- (NITROPHÉNYLAMINO-4-). Prépar. Propr., **18**, 261.
- (PHÉNYLAMINO-4-). Prépar. Propr., **18**, 260. — Combinaison mercurique, dérivé trinitré, **18**, 261.
- THIOBIAZOLINE. Dérivés divers, **17**, 273, 858.
- (ACÉTYLIMIDO-). Préparat. Propr., **18**, 274.
- (ACÉTYLMÉTHYLIMIDO-). Préparat. Propr. Sel de Na, **18**, 274.
- (ANILIDOPHÉNYL-). Préparat. Propr. Chlorhydrate, **18**, 858.
- (ANILIDOPHÉNYLCINNAMÉTYL-). Prépar. Propr. du chlorhydrate, **18**, 859.
- (ANILIDOPHÉNYLMÉTHYL-). Préparat. Propr. du chlorhydrate, **18**, 859.
- (ANILIDOPHÉNYL- α -NITROPHÉNYL-). Prépar. Propr. du chlorhydrate, **18**, 859.
- (DIBENZYLAMINOPHÉNYLNITROPHÉNYL-). Prépar. Propr. du chlorhydrate, **18**, 859.
- (DIPHÉNYLIMIDO-). Préparat. Propr. Chlorplatinate, dérivé acétylé, **18**, 582.
- (ÉTHYLIMIDO-). Prépar. Propr., **18**, 266.
- (IMIDO-). Prépar. Propr. Dérivé nitrosé et méthylé, **18**, 273.
- (C-MÉTHYLIMIDO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, dérivés nitrosés méthylés, **18**, 274.
- (NITROSOBIPHÉNYLIMIDO-). Préparat. Propr., **18**, 582.

- THIOCARBONIMIDES** [ou isothiocyanates, ou sénévols]. Préparation des thiocarbonimides aliphatiques et leurs combinaisons avec H^2S , **18**, 225.
— Substitutions acides halogénées des thiocarbonimides, **18**, 1033.
- THIODIMALEIQUE (Acide)**. Formation, constitution, **18**, 1141.
- THIOHYDANTOÏNE**. Contribution à la chimie de la thiohydantoïne (*Dixon*), **18**, 1033; (*Andreasch*), **18**, 1138.
— (DIBROMURE DE). Format. Propr., **18**, 1141.
— (MÉTHYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 1033.
— (PHÉNYL-). Format. Propr., **18**, 1033.
— (o-TOLYL-). Format. Propr., **18**, 1033.
- THIOMALIQUE (Acide)**. Formation, combinaison benzylée, **18**, 1140.
- THIONAMIQUE (Acide ÉTHYLÈNE-)**. Format. Propr., **18**, 958. — Combinais. avec les aldéhydes, **18**, 959.
— (Acide ÉTHYLÈNE-). Prépar. Propr. Conversion en acide éthylènthionamique, **18**, 958.
— (Acide TRIMÉTHYLÈNE-). Combin. avec les aldéhydes, **18**, 959.
- THIONYLE**. Dérivés thionylés des amines grasses, **18**, 958.
— (CHLORURE DE). Action de AlBr^3 , **17**, 251; — de IH , de H^2S , de PH^3 , **17**, 252. — Action sur l'éthylènediamine, **18**, 958; — sur la triméthylènediamine, **18**, 959.
- THIOPHÈNE**. Condensat. avec quelques aldéhydes, **18**, 1261.
— (IODO-). Condensat. avec la benzaldéhyde, **18**, 1260.
- THIOPHÉNOL** [ou phénylmercaptan]. Voy. BÉNÈZETHIOL.
- THIOQUINAZOLINE (o-AMINOBENZYLÉTÉTRAHYDRO-)**. Prépar. Propr. Diazotation et copulation avec le β -naphthol, désulfuration, **18**, 1218.
— (4-CÉTOTÉTRAHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 1010.
— (o-MÉTHOXYPHÉNYLTÉTRAHYDRO-). Déméthylation et transformation en un dérivé du thiazol, **18**, 1219.
— (3-Az-PHÉNYL-4-CÉTOTÉTRAHYDRO-). Synthèse, propriétés, éther éthylique, action de l'aniline, action du chlore, **18**, 1106.
— (4-p-TOLYLÉTÉTRAHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 1040.
- THIOSEMICARBAZIDE** [ou thiocarbamate d'hydrazine]. Prépar. Action de l'acide azoteux, **18**, 270; — du cyanate de potassium, **18**, 271; — du cyanate de phényle, **18**, 273; — du chlorure d'acétyle, **18**, 274.
— (ACÉTYL-). Prépar. Propr., **18**, 274.
— (1-BENZYL-4-PHÉNYL-). Préparat. Propr., **18**, 581. — Action des chlorures d'acétyle, de benzoyle, **18**, 582.
— (1.4-DIMÉTHYL-). Prépar. Propr. Chloroplatinate, **18**, 584.
— (4-ETHYL-). Prépar. Propr. Dérivé formylé, **18**, 265.
— (FORMYL-). Prépar. Propr. Action du chlorure d'acétyle, **18**, 273.
— (1-MÉTHYL-4-ETHYL-). Prépar. Propr. Chloroplatinate, **18**, 584.
— (1-MÉTHYL-4-PHÉNYL-). Chlorhydrate et son dédoublement par la chaleur, **18**, 584. — Action de CH^2I , de COCl^2 , **18**, 585. — Constitution, **18**, 587.
— (1-PHÉNYL-4-DIAMYL-). Prépar. Propr., **18**, 858.
— (1-PHÉNYL-4-DIBENZYL-). Préparat. Propr., **18**, 858.
— (1-PHÉNYL-4-DIPROPYL-). Préparat. Propr., **18**, 858.
— (1-PHÉNYL-4-PHÉNYLMÉTHYL-). Prépar. Propr., **18**, 858.
— (1-PHÉNYL-4-PIPÉRIDYL-). Préparat. Propr., **18**, 858.
— (1-PHÉNYL-4-o-TOLYL-). Préparat. Propr., **18**, 858.
- THIOSEMICARBAZIDES**. Nouveau mode de préparation, **18**, 857. — Action sur les aldéhydes, **18**, 858.
- THIOURAZOL**. Préparat. Propr., **18**, 272.
- THIO-URÉE** [ou thiocarbamide, ou sulfourée]. Recherches physiologiques sur trois thio-urées isomériques, **18**, 1305.
— (DIANTIPYRYL-) SYMÉTR. Préparat. Propr., **18**, 476.
— (DIÉTHYLAMINOÉTHYLPHÉNYL-). Préparat. Propr., **18**, 136.
— (DIHEPTYL-). Préparat. Propr., **18**, 228.
— (DIMÉTHYL-1-BUTANOL-3-ÉTHYL-) [ou oxyhexyléthylthio-urée]. Prépar. Propr. Action de HCl concentré, **18**, 1075.
— (DIMÉTHYL-1-BUTANOL-3-PHÉNYL-) [ou oxyhexylphénylthio-urée]. Prépar. Propr. Action de HCl concentré, **18**, 1075.
— (ÉTHYLÈNE-). Combinaisons et réactions, **18**, 1305.
— (MÉTHYLPHÉNEMORPHOLINE-). Formation, **18**, 1174.
— (ab-PALMITYLPHÉNYL-). Prépar. Propr. Désulfuration, **18**, 444.
— (ab-PALMITYL-o-TOTYL-). Préparat. Propr. Désulfuration, **18**, 444.
— (ab-PALMITYL-p-TOLYL-). Préparat. Propr. Désulfuration, **18**, 445.
— (PROPYLALLILOXY-). Prépar. Propr., **18**, 1220.
— (ab-STÉARYL- α -NAPHTYL-). Prépar. Propr. Désulfuration, **18**, 446.
— (ab-STÉARYL-o-TOTYL-). Prépar. Propr., Désulfuration, **18**, 446.

- (*ab*-STÉARYL-*m*-XYLYL-). Préparat. Propr. Désulfuration, **18**, 446.
- (TRIMÉTHYLÈNE-). Prépar. Combinaisons, réactions, **18**, 1303.
- THIOXÈNE [ou diméthylthiophène]. Composition du thioxène du goudron, **18**, 29.
- (BUOMO-). Prépar. Propr., **18**, 29.
- THORINE. Dosage de la thorine dans la thorite (*Hintz et Weber*), **18**, 950.
- Action de l'acide oxalique et de l'oxalate ammonique sur la thorine; dosage de la thorine (*Glaser*), **18**, 950.
- THORIUM. Sa séparation des autres terres rares au moyen de l'azoture de potassium, **18**, 197.
- (AZOTATE DE). Préparation et composition du sel cristallisé, **18**, 1027.
- THROMBOSINE. La thrombosine de Lilienfeld et le fibrinogène sont une seule et même substance (*Cramer*), **18**, 1240.
- THUYACÉTONE [ou heptylène-méthylcétone]. Formation par la distillation de l'acide β -thuyacétonique, semicarbazone, dérivé benzylidénique, transformation en un alcool non saturé secondaire que l'oxydation convertit en une glycérine (*Wallach*), **18**, 900. — Constitution (*Wallach*), **18**, 904; (*Tiemann et Semmler*), **18**, 904. — Transformat. par MnO^4K en un acétoneglycol que la distillation transforme en tanacétogènedioxyde, **18**, 904.
- THUYACÉTONIQUES (Acides). Voy. TANACÉTONIQUES (Acides).
- THUYOMENTHONE. Formation, conversion en un acide cétonique que l'hy-pobromite transforme en un acide bibasique, **18**, 901.
- THUYONE. Voy. TANACÉTONE.
- THYMOL. Action du chlorure de sulfuryle, **18**, 844.
- (ACÉTYLAMINO-). Prépar. Propr. Ether acétylique, **18**, 238.
- (*p*-AMINO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, **18**, 238.
- (BENZOYLAMINO-). Prépar. Propr. Ether benzoylique, **18**, 239.
- (BENZYLIDÉNAMINO-). Prépar. Propr., **18**, 239.
- (CHLORO-). Prépar. Propr. Dérivés acétyle et benzoylé, action de PCl^5 , **18**, 844. — Constitution **18**, 845.
- (CUMYLIDÈNE-*p*-AMINO-). Prépar. Propr., **18**, 239.
- (NITROSO-). Réduction en *p*-aminothymol par la phénylhydrazine, **18**, 238.
- TISSU LIGNEUX. Composé organique riche en manganèse retiré du tissu ligneux, **17**, 959.
- TITANE. Sa séparation d'avec le tungstène, **17**, 325.
- TITANIQUE (Acide). Procédé de dosage **18**, 1301.
- TITRAGES. Détermination du titre MnO^4K par divers procédés, **18**, 1.
- Sur le point final de la titration de l'argent d'après le procédé de G. Lussac, **18**, 673.
- p*-TOLÉNYLHYDRAZINE (DINITRILÈNE-). Prépar. Propr., **18**, 1221.
- p*-TOLÉNYL- β -NAPHTHÉNYLDINITRALDINE. Prépar. Propr., **18**, 1225.
- o*-TOLIDINE. Condensation avec le furul, **18**, 1275.
- (DIFURFURYLIDÈNE-). Prépar. Propr. **18**, 1275.
- (FURFURYLIDÈNE-). Prépar. Propr. Dérivés, **18**, 1276.
- TOLUÈNE. Action du chlorure d'éthyl oxalyle sur le toluène en prés. AlCl^3 (*Bouveault*), **17**, 367; (*Valel*), **17**, 911. — Action du chlorure de chloracétyle en prés. de Al (*Collet*), **17**, 507. — Hydrogénat. par l'acide iodhydrique, **18**, 103.
- (*p*-ANILIDO-*m*-DINITRO-). Prépar. Propr. Action de l'azotite de sodium en prés. de benzène et de HCl , **18**, 554. — Action du brome, **18**, 5.
- (*p*-BENZOYL-). Dérivés divers, **18**, 81.
- (*p*-Bromo-). Son emploi comme dissolvant en cryoscopie, **18**, 8.
- (*p*-BROMOBUTYRYL-). Prépar. Propr. **17**, 956.
- (*p*-Bromo-*m*-DINITRO-). Prépar. Propr. **18**, 553. — Action de l'aniline, **18**, 554; — de la *m*-phénylènediamine, **18**, 555.
- (*p*-BROMOPROPIONYL-). Prépar. Propr. **17**, 956.
- (*p*-BUTYL-) TERTIAIRE. Prépar. Propr. Dérivé dinitré, **18**, 1143.
- (*p*-CHLORACÉTYL-). Prépar. Propr. **17**, 507. — Réactions diverses, **18**, 508.
- (*o*-MÉTHOXY-). Format. Propr. Oxydation, **18**, 1167.
- (*p*-MÉTHOXY-). Format. Dérivé dinitré, **18**, 1165.
- (*o*-NITRO-). Condensat. avec l'oxalate diéthylique en prés. d'éthyl de sodium, **18**, 1078. — Réduct. électrolytique en présence de benzaldéhyde, **18**, 1314.
- (NITROBUTYL-) SYMÉTR. Prépar., **18**, 702. — Propr. **18**, 703.
- (NITROANILIDODINITRO-). Prépar. Propr., **18**, 554.
- (PALMITO-). Oxime et son isomérisation en palmito-*p*-toluide, **18**, 3.
- (THIOMBROMANILIDODINITRO-). Prépar. Propr., **18**, 555.
- TOLUÈNE-*o*-SULFINIQUE (Acide) Prépar. Seils, réactions diverses, **18**, 874.

TOLUÈNESULFONIQUE (Acide). Prépar. Sels, action du l'acide *m*-sulfonique, anilide, *o*-toluide, *p*-toluide, **18**, 840. — Prépar. de l'amide, **18**, 854.
 — (Acide *o*-MÉTHOXY-). Prépar. Sels, chlorure, amide, **18**, 1167.
o-TOLUIDINE (ETHYLÈNE-*p*-DINITROSO-). Prépar. Chlorhydrate, **18**, 1005.
 — (NITROBUTYL-). Format. Constitution, **18**, 702.
 — (TRINITROBUTYL-). Prépar. Propriété. Dérivé monoéthylrique, produit de nitration, **18**, 703.
m-TOLUIDINE (BENZYLHEXAHYDRO-). Prépar. Chlorhydrate, carbamide, dérivé acétylé, **18**, 895.
 — (ETHYLÈNE-). Propriété. Chlorhydrate, dinitrosamine, **18**, 1006.
p-TOLUIDINE (ETHYLÈNEDINITROSO-). Prépar. Propriété, **18**, 1006.
o-TOLUIDOL (METHYLPHÉNYL-). Prépar. Propriété, **17**, 75.
m-TOLUIQUE (Acide MÉTHOXSULFAMIDO-). Prépar. Propriété. Sels, **18**, 1097.
o-TOLUOXAZOL (*p*-BENZYOXYLOXY- β -PHÉNYL-). Prépar. Propriété. Action de la potasse alcoolique, **18**, 1016.
 — (*p*-OXY- β -PHÉNYL-). Prépar. Propriété. Dérivé acétylé, **18**, 1017.
 TOLUQUINOXALINE (DIOXY-). Formation par l'action de l'éther oxalique sur l'*o*-toluènediamine-1.3.4, **18**, 849.
o-TOLUYLE (PEROXYDE D'). Prépar. Propriété, **18**, 335.
o-TOLUYLÈNEDIAMINE. Action sur l'éther oxalique, **18**, 467, 848. — Chloruration de cette *o*-diamine, **18**, 1005.
p-TOLYALDÉHYDE [ou *méthylbenzène-méthylal*]. Nouvelle synthèse à partir du toluène en présence de AlCl_3 et de Cu^+Cl^- , **18**, 1080.
p-TOLYLAMINE (*o*-AMINOPHÉNYL-). Prépar. Propriété. Conversion en toluphénazine, **18**, 168.
 — (AMINOPHÉNYLDINITRO-). Prépar. Propriété. Action du brome, **18**, 555.
 — (TRIBROMAMINOPHÉNYLDINITRO-). Prépar. Propriété, **18**, 555.
o-TOLYLE (DISULFURE D'). Format. Propriété, **18**, 875.
 — (TETRASULFURE D'). Formation, **18**, 875.
o-TOLYLNITROSAMINE (β -NAPHTOLAZO-BENZYL-). Prépar. Propriété, **18**, 1219.
m-TOLYLPHOSPHINEUX (Acide). Propriété. Sels, **18**, 761.
o-TOLYLPHOSPHINIQUE (Acide). Sels, anilide, **18**, 760.
 — (Acide AMINO-). Propriété. Sels de Ba, Ca, **18**, 761.
 — (Acide CHLORO-). Prépar. Propriété. Sel de Ag, **18**, 761.
 — (Acide DICHLORO-). Propriété, **18**, 761.
 — (Acide NITRO-). Propriété, **18**, 761.

m-TOLYLPHOSPHINIQUE (Acide). Propriété. Sels, action du chlore, **18**, 761. — Oxydation, **18**, 762.
 — (Acide BROMO-). Propriété, **18**, 762.
 — (Acide CHLORO-). Prépar. Propriété, **18**, 762.
 — (Acide TRICHLORO-). Propriété, **18**, 762.
p-TOLYLPHOSPHINIQUE (Acide). Amide, phénylhydrazide, pipéridide, éthers diphenylique, di-*p*-crésylique, pyrocatéchique et chlorures d'éther correspondants, **18**, 757. — Diamide, dianilide, di-*p*-toluide, diphenylhydrazide, **18**, 758. — Oxydation de l'acide, **18**, 759.
 — (Acide *m*-AMINO-). Prépar. Propriété. Ether diéthylrique, **18**, 758.
 — (Acide ANILINE-AZ-). Propriété. Ether phénylique, **18**, 758.
 — (Acide DINITRO-). Prépar. Propriété. Sel de Ba, **18**, 758.
 — (Acide *m*-NITRO-). Prépar. Propriété. Sels, éther diéthylrique, **18**, 758.
 — (Acide TOLUIDO-AZ-). Propriété. Ether phénylique, **18**, 758.
 TOLYLPHOSPHORÉTAINE (DIÉTHYL-). Propriété, **18**, 760.
 — (DIMÉTHYL-). Prépar. Propriété. Chlorhydrate et chlorhydrate de l'éther éthylique, **18**, 760.
 β -*p*-TOLYLPIRIDYLACÉTONE. Prépar. Propriété. Oxime, **18**, 1337.
 TOURMALINE. Examen minéralogique de divers échantillons de tourmaline, **18**, 1359.
 TOXICITÉ. Sur la cause de la toxicité des papiers peints arsénifères (*Emmerling*), **18**, 329, 1248; (*Gosio*), **18**, 1248. — Action toxique de l'acétylène, **18**, 655.
 TOXICOLOGIE. Destruction des matières organiques en toxicologie, **17**, 678.
 TOXINES. Sur la toxine typhoïde soluble, **17**, 670.
 TRANSPOSITIONS [ou migrations]. Migration de l'atome d'iode dans les dérivés de l'anisol et du phénéthol (*Reverdin*), **17**, 114. — Sur la transposition moléculaire de Beckmann, **18**, 184. — Migrations dans les acides non saturés (*Fittig*), **18**, 217. — Migrations atomiques de l'isonitrosocamphre, **18**, 283. — Sur une transposition particulière, **18**, 522. — Transposition subie par le mésitylène synthétique sous l'influence de AlCl_3 (*Lucas*), **18**, 551. — Transposition de l'acide phénylsulfamique en acide *p*-sulfanilique, **18**, 811. — Transposition de la sédanonoxime, **18**, 985. — Transpositions moléculaires des oximes sous l'influence de certains sels métalliques, **18**, 1061. — Transpositions des groupements diazoïques (*Hantzsch et Per-*

- kin*), **18**, 1095. — Transposition des acides sulfoniques (*Bamberger et Kunz*), **18**, 1318. — Sur les prétendues migrations dans la série mésitylénique (*V. Meyer et Molz*), **18**, 1325. — Transposition moléculaire des chlorures de bromodiazotiques en bromures de chlorodiazotiques (*Hantzsch*), **18**, 1330. —
- TRIAZINE (MÉTHYLDIOXY-). Préparation, **18**, 231. — Propr. Sel argentique, **18**, 232.
- (MÉTHYLIMINOXY-). Mode de préparation, **18**, 940.
- TRIAZOL [ou pyrroldiazol]. Préparation du triazol et de ses homologues (*Freund*), **18**, 264, 265. — Synthèse du triazol (*Pellizzari et Massa*), **18**, 860. — Réduction des pyrroldiazols (*Andreucci et Castoro*), **18**, 861. — Action des chlorures de phosphore sur quelques dérivés oxygénés du pyrroldiazol, **18**, 974. — Formation d'oxytriazols substitués à l'aide de la phénylsemicarbazide, **18**, 1332.
- (ACÉTYLMÉTHYL- β -NAPHTYL-). Prépar. Propr., **18**, 1224.
- (ACÉTYLMÉTHYL-*p*-TOLYL-). Prépar. Propr., **18**, 1224.
- (BUTYLPHÉNYL-). Propr. Chloroplatinate, **18**, 199.
- (BUTYLPHÉNYLCHLORO-). Propr. Constitution, **18**, 399.
- (DIBENZYL-). Propr. Dérivé argentique, **18**, 1226.
- (DIISOPROPYLPHÉNYL-). Préparat. Propr., **18**, 1228.
- (DINAPHTYL-). Prépar. Propr. Sel de Ag, dérivé acétylé, **18**, 1225.
- (DINAPHTYLDIHYDRO-). Prépar. Propr. Dérivé diacétylé, **18**, 1225.
- (1,5-DIPHÉNYL-). Prépar. Propr. Chloroplatinate, picrate, **18**, 397.
- (1,5-DIPHÉNYL-3-CHLORO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, **18**, 397.
- (DIPHÉNYLDIHYDRO-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, azotate, dérivé diacétylé, dédoublement par HCl, **18**, 1224.
- (1,5-DIPHÉNYL-3-MÉTHOXY-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, **18**, 398.
- (1,5-DIPHÉNYL-3-OXY-). Modes de préparation, **18**, 149, 1332.
- (AZ-ÉTHYL-). Prépar. Chlorhydrate, **18**, 266.
- (5-ISOPROPYL-1-PHÉNYL-). Propr. Chlorhydrate, iodhydrate, etc., **18**, 398.
- (5-ISOPROPYL-1-PHÉNYL-3-CHLORO-). Propriétés, **18**, 398.
- (AZ-MÉTHYL-). Prépar. Propr. Chlorhydrate, chloroplatinate, etc., **18**, 266.
- (1,2-NAPHTYL-). Propr., **18**, 861.
- (1,3-NAPHTYL-). Propr., **18**, 862.
- (1-PHÉNYL-). Réduction par le sodium et l'éthanol, **18**, 861.
- (1-PHÉNYL-3-MÉTHYL-). Iodométhylate, chloroplatinate, action de l'acide d'éthyle, **18**, 1169.
- (PHÉNYLNAPHTYL-). Prépar. Propr., **18**, 1225.
- (PHÉNYLSYRÉNTILOXY-). Produit d'oxydation par MnO_2K en solution alcaline, **18**, 1333.
- (PROPYLPHÉNYL-). Propr. Chloroplatinate, picrate, **18**, 398.
- (PROPYLPHÉNYLCHLORO-). Propriétés, **18**, 398.
- (1,0-TOLYL-). Propr. Conversion d'acide *o*-triazolbenzoïque, **18**, 861.
- (1,4-TOLYL-). Prépar. Propr. Chloroplatinate, **18**, 860.
- (TOLYLNAPHTYL-). Prépar. Propr., **18**, 1225.
- TRIAZOSULFOL. Mode de formation, **18**, 267. — Schéma de constitution de deux formes isomériques, **18**, 268.
- (ALLYLAMINO-). Prépar. Propr. Reactions, **18**, 269.
- (AMINO-). Prépar. Propr. Sels, réactions, **18**, 270.
- (ÉTHYLAMINO-). Prépar. Propr. Action de HCl, **18**, 270.
- (MÉTHYLAMINO-). Prépar. Propr. Action de HCl, **18**, 269.
- TRIAZOLTHIOL. Prépar. Propr. Desure, **18**, 264.
- (AZ-ALLYL-). Prépar. Propr., **18**, 267.
- (AZ-ÉTHYL-). Prépar. Propr. Sel Na, **18**, 266.
- (AZ-MÉTHYL-). Prépar. Propr. Sel Na, **18**, 266.
- (C-MÉTHYL-). Prépar. Propr., **18**, 265.
- TRICARBALLYLIQUE (Acide Diméthyl). Format. Propr. Anhydride, **18**, 487. — Dégénération de l'acide, **18**, 489.
- (Acide OXYDIMÉTHYL-). Format de deux acides lactoniques isomères *cis* et *trans*, **18**, 1200.
- TRICHLOROPHOSPHANILE. Format de décomposition, **18**, 1092.
- TRICYCLÈNE. Préparation de ce terpène en partant du dibromure pinène, **18**, 722.
- TRICYCLODIPENTÈNEPENTANONE. Prépar., **18**, 896.
- TRIÉTHANOLAMINE. Formation. Propriétés. Sel potassique, chlorhydrate, chloroplatinate, chloraurate, picrate, dérivé tribenzoylé, **18**, 958. — Réflexion de la réfraction moléculaire, **18**, 1075.

TRIÉTHYLAMINE. Produit d'addition avec l'éther oxalocitrolactonique, **18**, 990.
 — (TRIAMINO-). Prépar. Propr. Sels, dérivé tribenzoylé, **18**, 138.
 — (TRIPHATYLYLTHIAMINO-). Prépar. Propr. Bromhydrate, chlorhydrate, **18**, 137.
 TRIÉTHYLSULFINZ. Prépar. Propr. du *m*-aluminate, **18**, 959.
 TRIMELLITIQUE (Acide Bromo-). Prépar. Propr. Ethers diméthylrique acide et triméthylrique, **18**, 461.
 TRIMÉTHYLAMINE. Produit d'addition avec l'éther oxalocitrolactonique, **18**, 990.
 TRIMÉTHYLÈNE. Nouveaux composés triméthyléniques, **17**, 93.
 — (CHLORO-IODURE DE) Prépar. Propr., **17**, 93.
 — (3-DIMÉTHYL-). Préparation du bromure, **18**, 630; sa réaction avec la potasse alcoolique, **18**, 631.
 — (NITROCHLORURE DE) Prépar. Propr., **17**, 93.
 TRIMÉTHYLÈNE-2-CARBONIQUE (Acide 1-Méthyl-) Prépar. Propr. Sels, **18**, 639.
 TRIMÉTHYLÈNEDIAMINE. Action de SOCl_2 , **18**, 959.
 — THIONYL-). Prépar. Propr., **18**, 959.
 TRIOXYMÉTHYLÈNE. Action du chlore, **17**, 221; — du brome, **17**, 222. — Etude thermique de ce polymère du méthanal, **17**, 851.
 TRIPHÉNYLDIOXAZINE (DICYANO-). Format. Propr., **18**, 971.
 — (DINITRO-). Format. Propr., **18**, 971.
 TRIPHÉNYLMÉTHANE. Transformation en triphénylcarbinol par l'action de l'acide azotique, **18**, 1142.
 — (*p*-BENZOYLTRINITRO-). Prépar. Propr. **17**, 81. — Constitution, oxydation, **17**, 82.
 — (DIMÉTHYLDI-*p*-AMINO-). Prépar. Propr., **18**, 1041.
 — (*p*-NITRODIAMINO-). Nouveaux modes de transformation des *p*-nitro-diaminotriphénylméthanés en fuchsines ou en bases des fuchsines correspondantes, **17**, 643, 654.
 — (TÉTRAMÉTHYLDIAMINODIOXY-). Prépar. Propr. Condensation par l'acide sulfurique, **18**, 54.
 TRIPHÉNYLMÉTHANE-*o*-SULFONIQUE (Acide TETRAMÉTHYL-*p*-THIAMINO-). Mode de préparation, **18**, 386.
 TRITHIODILACTIQUE (Acide). Constitution, **18**, 1304.
 TROMPES. Voy. POMPES.
 TROPANINE. Recherches sur sa constitution, **18**, 933, 1184.
 TROPIGÉNINE. Prépar. Propr. Carbamate, dérivé benzoylé, **18**, 61. — Constitution, **18**, 62.
 TROPINE. Sur l'isomérisie qui existe entre la tropine et la pseudotropine, **17**, 435. — Conversion de la tropine en tropigénine, **18**, 61.

TROPINIQUE (Acide). Constitution, **18**, 933.
 TROPINONE. Action du brome, **18**, 414.
 — (TÉTRABROMO-). Prépar. Propr. Oxydation par AzO^2H , **18**, 414. — Constitution, **18**, 415.
 TUNGSTÈNE. Caractères analytiques des combinaisons du tungstène, **17**, 94. — Sa séparation de l'antimoine (*Hallopeau*), **17**, 173. — Séparation d'avec la titane (*Defacqz*), **17**, 325. — Réduction du wolfram par le charbon au four électrique, **17**, 326. — Alliage de tungstène et de fer (*Norton*), **18**, 668.
 — (HEXABROMURE DE). Prépar. Propr., **18**, 617.
 — (OXYDES DE). Etude détaillée de ces oxydes, **18**, 984.
 TUNGSTIQUE (Acide). Séparation d'avec le manganèse, **18**, 626; — d'avec la silice, **18**, 1197. — Composition réelle de l'acide dit colloïdal, **18**, 1252.
 TURBINES. Nouvelle turbine de laboratoire (*Tryller*), **18**, 1185.

U

URAMILE (1.3-DIÉTHYL-). Format. Propr. Iodhydrate, action du cyanate de potassium, **18**, 1207.
 — (MÉTHYL-) Formation, action du cyanate de potassium, **18**, 689.
 — (1.3.7-TRIMÉTHYL-). Prépar. Propr. Conversion en acide 1.3.7-triméthylpseudo-urique, **18**, 700.
 URANIUM. Modes de préparation (*Moissan*), **17**, 266. — Propriétés physiques et chimiques, **17**, 269. — Dosage, **17**, 270.
 — (CARBURE D'). Prépar. Propr. Analyse, **17**, 12.
p-URAZINE. [ou *p*-dicétohexahydro-tétrazine]. Prépar. Propr. Sel d'argent, **18**, 1221.
 URAZOL (ACÉTYLPHÉNYL-). Prépar. Propr. **18**, 802.
 — (DIACÉTYLPHÉNYL-). Prépar. Propr., **18**, 802.
 — (PHÉNYL-). Format. Propr. Sels monosodique et disodique, **18**, 802.
 URÉE [ou carbamide]. Sur le rendement de la transformation des carbonates d'ammonium en urée (*Bourgeois*), **17**, 437, 474. — Sur un homologue de l'urée rencontré dans les urines d'un alcoolique, **17**, 495. — Action de l'aldéhyde salicylique sur l'urée, **17**, 674. — Ac-

- tion du méthanal sur l'urée, **18**, 447. — Combinaison mercurielle de l'urée, **18**, 939. — Action de l'urée sur les quinones, **18**, 963. — Vitesse de formation de l'urée dans les mélanges d'eau et d'alcool, **18**, 992. — Nouvel uréomètre (*Jolles*), **18**, 1023. — Uréomètre pour cliniques (*della Torre*), **18**, 1121. — Condensation de l'urée avec l'éther oxalacétique, **18**, 1314.
- (*m*-ACÉTYLAMINOPHÉNYL-). Prépar. Prop. Action de HCl, **18**, 470.
- (*p*-ACÉTYLAMINOPHÉNYL-). Prépar. Prop. Action de HCl, **18**, 469.
- (*m*-AMINOPHÉNYL-). Prépar. Prop. Chlorhydrate, **18**, 470.
- (*p*-AMINOPHÉNYL-). Prépar. Prop. Chlorhydrate, **18**, 469.
- (ANTIPYRYL-). Prépar. Prop. **18**, 475.
- (BIS-ACÉTYLAMINOPHÉNYL-). Prépar. Prop. **18**, 469.
- (BROMOPHÉNYL-). Format. Prop., **18**, 1077.
- (DI-*p*-ANISYL-) SYMÉTR. Prépar. Prop. **17**, 732.
- (DIBROMOMALONYLDIÉTHYL-). Modes de préparat. Prop. **18**, 1207.
- (DICHLOROMALONYLDIÉTHYL-) Prépar. Prop., **18**, 1207.
- (DIMÉTHYL-*o*-NITROPHÉNYL-). Composition, propriétés, **18**, 966.
- (DIPSEUDOCUMYL-) SYMÉTR. Prépar. Prop., **17**, 732.
- (DIXYL-) SYMÉTR. Prépar. Prop. de plusieurs isomères, **17**, 732.
- (*ab*-ÉTHYLNITRO-). Action du diazométhane, **18**, 852.
- (HEXAHYDRO-*o*-PHÉNYLÈNE-). Prépar. Prop., **18**, 789.
- (ISOPROPYLOXY-). Prépar. Prop., **18**, 1219.
- (MALONYL-) [ou acide barbiturique]. Constitution des acides nitro- et diméthylnitrobarbituriques, **17**, 1043.
- (MALONYLDIÉTHYL-) [ou acide diéthylbarbiturique]. Prépar. Prop. Dérivé acétylé, **18**, 1206. — Action de l'acide azotique concentré, transformation par AzO^+Na en acide diéthylviolurique, **18**, 1207.
- (MERCURIO-). Préparation et composition de l'hydrate, du chlorure, de l'azotate, du sulfate, **18**, 959.
- (MÉTHYLÈNE-). Mode de formation, **18**, 344.
- (MÉTHYLISOAMYL-). Prépar. Prop., **18**, 119.
- (MÉTHYLISOAMYLPHÉNYL-). Prépar. Prop., **18**, 119.
- (MÉTHYLISOBUTYL-). Prépar. Prop., **18**, 119.
- (MÉTHYLISOBUTYLHYDRAZINE-). Prépar. Prop., **18**, 120.
- (MÉTHYLISOBUTYLPHÉNYL-). Prépar. Prop., **18**, 119.
- (MÉTHYLNITRO-). Format. Prop. Sels des isomères symétr. et dissymétr., **18**, 852.
- (MÉTHYLPHÉNEMOPROLINE-). Formation, **18**, 1174.
- (MÉTHYLPROPYL-). Prépar. Prop. **18**, 118.
- (MÉTHYLPROPYLPHÉNYL-). Prépar. Prop., **18**, 118.
- (NITRO-). Action du diazométhane, **18**, 852.
- (*m*-NITROPHÉNYL-). Prépar. Prop. **18**, 1076. — Conversion en nitrophénylcarbonimide, **18**, 107.
- (*o*-NITROPHÉNYL-*o*-NITROBENZYL-). Prépar. Prop., **18**, 963, 1076.
- (*m*-NITROPHÉNYL-*m*-NITROBENZYL-). Format. Prop., **18**, 1077.
- (*p*-NITROPHÉNYL-*p*-NITROBENZYL-). Prépar. Prop., **18**, 936.
- (*o*-NITROPHÉNYL-*o*-TOLYL-). Prop. **18**, 966.
- (*ab*-PALMITYLPHÉNYL-). Prépar. Prop., **18**, 444.
- (*a*-PALMITYL-*b*-PHÉNYLBENZYL-). Prépar. Prop., **18**, 445.
- (*ab*-PALMITYL-*o*-TOLYL-). Prépar. Prop., **18**, 445.
- (*ab*-PALMITYL-*p*-TOLYL-). Prépar. Prop., **18**, 445.
- (PENTADECYL-). Prop., **18**, 8.
- (PHÉNYL-*o*-NITROBENZYLOXY-). Prépar. Prop., **18**, 705.
- (*ab*-STÉARYL-*a*-NAPHTYL-). Prépar. Prop., **18**, 445.
- (*a*-STÉARYL-*b*-PHÉNYLBENZYL-). Prépar. Prop., **18**, 445.
- (*ab*-STÉARYL-*o*-TOLYL-). Prépar. Prop., **18**, 445.
- (*ab*-STÉARYL-*m*-XYLYL-). Prépar. Prop., **18**, 445.
- URÉES. Préparation des urées synthétiques, **17**, 732.
- URÉOMÈTRES. Nouvel uréomètre (*Jolles*), **18**, 1023. — Uréomètre pour cliniques (*della Torre*), **18**, 1121.
- URÉTHANE ou carbamate d'éthyle. Action de COCl_2 , **18**, 1077.
- (ACÉTAMINOPHÉNYL-). Prépar. Prop. **18**, 469.
- (AMINOPHÉNYL-). Prépar. Prop. Chlorhydrate, **18**, 469.
- (ANTIPYRYL-). Propriétés, **18**, 475.
- (CARBONYLID-). Prépar. Prop., **18**, 1077.
- (FORMYLPHÉNYL-). Modes de formation. Prépar. Action de la phénylhydrazine, **18**, 850.
- (*m*-NITROPHÉNYL-). Prépar. Prop. **18**, 963.
- (URAMINOPHÉNYL-). Prépar. Prop. **18**, 469.
- URÉTHANES [ou éthers carboniques]. Recherches sur les uréthanes (*Fell*

- 18, 1075.** — Action de PCI^3 , **18, 1076**; — de COCl^2 , **18, 1077**.
- URINE.** Homologue de l'urée rencontré dans les urines d'un alcoolique, **17, 495**. — Nouveau réactif des albumines urinaires (*Bourceau*), **17, 671**. — Dosage volumétrique des chlorures dans l'urine, **17, 712**. — Dosage du fer dans l'urine (*Jolles*), **18, 696, 1355**. — Présence et recherche de la nucléobistone dans l'urine, **18, 813**. — Détermination des composés xanthiques dans l'urine, d'après Krüger et Wulff (*Hupfert*), **18, 839**. — Sur un cas d'albumosurie, **18, 940**. — Sur les matériaux de l'urine précipitables par la phénylhydrazine, **18, 942**. — Réaction sensible pour reconnaître l'albumine dans l'urine (*Jolles*) **18, 944**. — Les acides sulfoconjugués de l'urine sous l'influence de quelques médicaments, **18, 1243**. — Dosage du sucre dans l'urine (*Carpene*), **1279**. — Présence du chloro à l'état de combinaison organique dans l'urine, **18, 1356**. — Recherche du brome organique dans l'urine, **18, 1356**. — Sur l'urine normale, **18, 1357**.
- URIQUE (Acide).** Sa fermentation ammoniacale, **18, 124**. — Nouvelle synthèse (*E. Fischer*), **18, 699**.
- (Acide 1-3-DIÉTHYL-). Format. Propr., **18, 1207**.
- (Acide 3-7-DIÉTHYL-). Prépr. Propr., **18, 700**. — Transformat. en théobromine, **18, 1208**.
- (Acide TÉTRAMÉTHYL-). Prépar. Propr., **18, 700**.
- UROBILINE.** Ses réactions et sa recherche au moyen du spectroscopie, **17, 734**.
- V**
- VALÉRAL** [ou aldéhyde isovalérique]. Voy. BUTANOL-4 (MÉTHYL-2-).
- VALÉRALDOL.** Prépr. Constitution, oxime, et sa conversion en nitrile, **18, 1133**.
- VALÉRIQUE (Acide) NORMAL** [ou propylacétique]. Voy. PENTANOÏQUE (Acide).
- VANADIUM.** Séparation d'avec l'arsenic, **18, 628**. — Dosage volumétrique du vanadium (*Friedheim*), **18, 675, 1300**. — Aluns de vanadium (*Piccini*), **18, 1291**.
- VANILLINE** [ou éther méthylique de l'aldéhyde protocatéchique]. Condensation avec l'indanedione, **18, 1091**.
- (MÉTHYL-) [ou aldéhyde vésicatoire]. Prépr. Propr. Hydrazone, **17, 946**.
- VANILLOYLCARBONIQUE (Acide).** Prépar. Propr. et constitution d'un isomère, **17, 949**.
- VAPEURS.** Viscosité de la vapeur de mercure, **18, 984**. — Solubilité des solides dans les vapeurs, **18, 1189**.
- VÉGÉTAUX.** Etude chimique de la sève de divers végétaux, **17, 88**. — Etude de la chlorophylle (*Stoklasa*), **17, 520**. — Principes actifs de quelques aroïdées, **17, 684**. — Etude chimique sur la dégénérescence des cattleya, **18, 712**. — Développement de principes aromatiques par fermentation alcoolique en prés. de certaines feuilles (*Jacquemin*), **17, 846**. — Composé riche en manganèse retiré du tissu ligneux, **17, 359**. — Rôle des tannins dans les plantes et plus particulièrement dans les fruits, **17, 1048**. — Diffusion de la glutamine dans le règne végétal, **18, 302**. — Chimie de la chlorophylle (*Tschirch*), **18, 302**. — Produits azotés dérivant des matières albuminoïdes dans les plantules de quelques espèces de conifères (*Schulze*), **18, 687**. — Apparition variable de quelques substances azotées cristallisables dans les plantes en germination (*Schulze*), **18, 687**. — Importance physiologique de la lécithine dans les plantes (*Stoklasa*), **18, 800**. — Relations biologiques entre la matière colorante des feuilles et du sang (*Nencki*), **18, 813**. — Influence des réactifs chimiques et de la lumière sur la germination des graines (*Vandeveldt*), **18, 1062**. — Sur la phosphorescence végétale, **18, 1241**.
- VÉSICATOIRE (Acide BROMO-).** Prépar. Propr. Ether méthylique de trois acides bromovésicatoires isomériques, **18, 464**.
- (Acide 5-NITRO-). Prépr. Propr. Ether méthylique, **18, 465**.
- VÉSICATOIRE (Aldéhyde).** Voy. VANILLINE (MÉTHYL-).
- VÉRATROL** [ou diméthylpyrocatéchine]. Action du brome (*de Gaspari*), **18, 241**; — de SO^4H^2 , **18, 242**.
- (AMINO-). Voy. VÉRATRYLAMINE.
- (BENZÈNAZO-). Prépr. Propr. Produits de réduction, **18, 392**.
- (BENZOYL-). Prépr. Propr., **18, 961**.
- (BROMO-). Préparation et constitution du bromovératrol liquide (*Moureu*), **17, 114**; (*de Gaspari*), **18, 241**. — Action de l'acide azotique sur ce corps, **18, 242**.
- (o-DINITRO-). Propr. Réduction par $\text{Sn} + \text{HCl}$, **17, 817**.

VÉRATROLSULFONIQUE (Acide). Prépar. Propr. Sels, **18**, 242. — Constitution, action de PCl^5 et de l'ammoniaque, **18**, 243.

VÉRATROYL CARBONIQUE (Acide). Prépar. Propr. **17**, 945. — Transformation en phénylimide, puis en aldéhyde vératrique, hydrazone, **17**, 946.

VÉRATHYLAMIDE (Sulfo-). Action du chlorure d'acétyle, **18**, 243.

VÉRATHYLAMINE [ou aminovératrol]. Format. Propr. Dérivé acétylé, **18**, 393.

VÉRATHYLE (Sulfo-). Action de l'aniline sur le chlorure de sulfovératryle, **18**, 243.

VÉRATHYLÉNAMIDE (ÉTHÉNYL-). Prépar. Propr., **17**, 819.

VÉRATHYLÉNEDIAMINE. Prépar. Propr., **17**, 817. — Action de la phénanthrènequinone, **17**, 818; — de l'acide acétique, de la benzaldéhyde, **17**, 819.

VERRE. Sur la coloration du verre par la pénétration directe des métaux ou sels métalliques, **17**, 1052.

VERT MALACHITE. Réduction des matières colorantes du type du vert malachite, **17**, 376.

VICINE. Glucoside retiré des fèves, **18**, 176.

VIDE. Pompe de Sprengel automatique, **18**, 513. — Pompe à mercure pour le dosage des gaz du sang, **18**, 689. — Nouvelle trompe à eau, **18**, 817.

VIN. Recherche des colorants jaunes de la houille dans les vins blancs contenant du caramel, **17**, 443, 629. — Séparation de la glycérine dans les vins par la vapeur d'eau (Bordas et Rakowski), **17**, 496. — Solubilité de la matière colorante rouge des vins dans le jus de raisin, **17**, 523. — Ferment soluble oxydant de la casse des vins (Gazeauve), **17**, 529. — Dosage de la crème de tartre dans les vins (Jay), **17**, 626. — Absorption de l'oxygène dans la casse du vin (Laborde), **17**, 960. — Sur l'oxydation et la casse des vins (Martinand), **17**, 1049. — Recherche de la dextrine impure dans le vin, **18**, 1023. — Analyse d'un grand nombre de vins, **18**, 1023. — Dosage de la glycérine dans le vin (Lamanna), **18**, 1023. — Cause d'erreur dans la détermination de l'extrait sec des vins (Gelin), **18**, 1280. — Statistique des vins d'Allemagne pour 1891, **18**, 1280. — Maladie de la vigne provoquée par le botrytis cinerea (Brix), **18**, 1354. — Couleurs d'aniline servant à colorer les vins (Raimondi), **18**,

1358. — Recherche de la saccharine dans le vin (Morpurgo), **18**, 1358.

VINAÏCONIQUE (Acide) [ou triméthylène-2,2-dicarbonique]. Constitution de cet acide, **18**, 636.

— (Acide MÉTHYL-) [ou 1-méthyltriméthylène-2,2-dicarbonique]. Prépar. Propr. Ether éthylique, sels, **18**, 638. — Action de HBr concentré, produit d'addition bromé, distillation sèche, **18**, 639.

VINYLIQUE (Alcool TRIPHÉNYL-) [ou triphényl-1,1,2-éthène-1-ol-2]. Action oxydante du chlorhydrate d'hydroxylamine, **18**, 128, 944. — Format. Propr. Acétate, oxydation, hydrolyse, bromuration, réduction par $\text{H}^+ + \text{P}$, **18**, 950.

VIOLURIQUE (Acide DIÉTHYL-). Prépar. Propr. Sels, réduction par H , **18**, 1207.

VISCOSITÉ. Etude de la viscosité des solutions de sulfate de sodium, **18**, 180. — Viscosité des mélanges de liquides, **18**, 978. — Viscosité de la vapeur de mercure, **18**, 984.

VITESSE DES RÉACTIONS. Vitesse de réduction de l'acide chromique par l'acide phosphoreux, **17**, 211. — Vitesse de décomposition des acides sulfazotés, **18**, 85. — Vitesse de réaction des systèmes homogènes; décomposition de quelques combinaisons du soufre et du phosphore par l'eau, **18**, 184. — Vitesse de propagation de l'onde explosive dans la détonation du gaz peroxyde de chlore, **18**, 183. — Vitesse de propagation de l'onde explosive d'un mélange de cyanogène et d'oxygène, **18**, 224. — Vitesse de formation des xanthogénates alcalins, **18**, 225. — L'augmentation de la vitesse d'éthérification attribuée à la présence des ions d'hydrogène, **18**, 306. — Vitesse de transformation des corps diazoaminés en corps aminoazoïques, **18**, 389. — Influence de la pression sur la vitesse de réaction, **18**, 612. — Sur la vitesse des réactions gazeuses, **18**, 612. — Vitesses d'éthérification réelles comparées avec les vitesses théoriques, **18**, 663. — Vitesse de formation et de décomposition des éthers, **18**, 818. — Relation qui unit la vitesse d'inversion à la concentration des ions hydrogénés, **18**, 946. — Vitesse de formation des amidoazoïques et des oxyazoïques, **18**, 970. — Vitesse de réaction du chlorure ferreux, du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique, **18**, 981. — Vitesses d'attaque du zinc par les acides étendus, **18**, 982. — Vitesse de formation de l'urée dans les mélanges

d'eau et d'alcool, **18**, 912. — Influence de la pression sur la vitesse de réaction dans les systèmes liquides homogènes, **18**, 1058. — Sur l'explication des divergences des vitesses de réactions dans les solutions (*Cohen*), **18**, 1059. — Variation avec la température de la vitesse de transport du cadmium en solution aqueuse, **18**, 1060. — Vitesse de décomposition hydrolytique de l'oxysulfure de carbone, **18**, 1064. — Vitesse de réduction de l'alun de fer par le sucre, **18**, 1195. — Sur la vitesse de réaction entre le chlorure ferrique et le chlorure de zinc, **18**, 1238.

VOLATILITÉ. Sur la volatilité des composés carbonés, **17**, 1031. — Volatilité avec la vapeur d'eau des acides succiniques et glutariques substitués, **18**, 15. — Sur la volatilité du chlorure ferrique, **18**, 531. — Volatilité de certains sels minéraux, **18**, 617.

W

WOLFRAM. Sa réduction par le charbon au four électrique (*Defacqz*), **17**, 320.

X

XANTHINE. Préparation de la xanthine cristallisée (*Horbaczewski*), **18**, 1245. — Synthèse de la xanthine en partant de la 2.6.8-trichloropurine (*Em. Fischer*), **18**, 1309.

— (**CHLORO-8-**). Prépar. Propr. Sel de K, transformation en chlorocaféine, **18**, 1309.

XANTHIQUES (Composés). Leur détermination dans l'urine par la méthode de Krüger et Wulf (*Huppert*), **18**, 839.

XANTHOGÉNATES. Vitesse de formation des xanthogénates alcalins, **18**, 225.

XANTHONE (DIOXY-3.6-). Formation. Propr., **18**, 971.

— (**TÉTRAMÉTHYLDIAMINO-**). Préparat. Propr. Chloroplatinate, dérivé tribromé, **18**, 53.

o-XYLÈNE. Hydrogénation par H_2 , **18**, 1037.

m-XYLÈNE. Action du chlorure d'éthylalyle en prés. de AlCl_3 , **17**, 368. — Hydrogénation par H_2 , **18**, 1037.

— (**m.o-AMINOXY-**). Prépar. Action du chlore, **18**, 1008.

p-XYLÈNE. Action du chlorure de chloracétyle en prés. de AlCl_3 (*Collet*), **17**, 509; — du chlorure d'éthylalyle en présence de AlCl_3 (*Bouveault*), **17**, 940. — Hydrogénation par H_2 , **18**, 1037.

— (**BROMOPROPIONYL-**). Prépar. Propr., **17**, 956.

— (**CHLORACÉTYL-**). Prépar. Propr., **17**, 509.

— (**NITRO-**). Réduction électrolytique en prés. de benzaldéhyde, **18**, 1314.

m-XYLÈNESULFONIQUE (Acide MÉTHOXY-) ASYMÉTR. Prépar. Propr. Sels de K, Ba, Cu, amide, **18**, 1098.

— (Acide PROPYLOXY-) Prépar. Propr. Sels de Ba, K, Zn, amide et son oxydation par MnO_4K , **18**, 1097.

m-XYLÉNOL. Dérivés tétrabromé et pentabromé, **18**, 248. — Ether brométhylque du xylénol et ses dérivés, **18**, 348.

— (**NITROTRIBROMO-**). Prépar. Propr. Action de l'acide acétique, **18**, 844.

— (**TRIBROMO-**). Préparation, réduction du bromure, **18**, 248. — Acétate, iodure, **18**, 249. — Action de la diméthylaniline, de la quinoléine, de la pipéridine sur le bromure, **18**, 250. — Réduction du dibromure de tribromoxylénol et sa conversion en diacétate, **18**, 250.

m-XYLIDINE. Modes de préparation de la m-xylidine contigue, **18**, 576.

— (**m-NITROPHÉNACYL-**) ASYMÉTR. Prépar. Propr., **18**, 710.

— (**PHÉNACYL-**) ASYMÉTR. Prépar. Propr. Chlorhydrate, **18**, 710.

XYLIDINES. Détermination de la composition des xylidines du commerce, **18**, 1268.

o-XYLIQUE (Acide) [ou o-xylylique]. Prépar. Réduction par le sodium et l'alcool isoamylique, **18**, 846.

— (Acide HEXAHYDRO-). Prépar. Propr. Anilide, **18**, 846.

— (Acide TÉTRAHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 846.

p-XYLIQUE (Acide). Prépar. Réduction par Na et l'alcool isoamylique, **18**, 846.

— (Acide DIBROMOHEXAHYDRO-). Prépar. Propr., **18**, 846.

— (Acide HEXAHYDRO-). Prépar. Propr. Ether éthylique, chlorure, anilide, **18**, 846.

— (Acide TÉTRAHYDRO-). Prépar. Propr. Ether éthylique, **18**, 846.

o-XYLOPHOSPHINEUX (Acide). Propriétés, **18**, 762.

***β*-XYLOPHOSPHINIQUE** (Acide). Prépar. Propr. Dédoublément par la chaleur, 18, 708.

***m*-XYLOPHOSPHINIQUE** (Acide). Prépar. Propr., 18, 706.

***m*-XYLYLCARBONIQUE** (Aldéhyde). Prépar. Propr., 17, 369.

***m*-XYLYLHEPTADÉCYLÉTONE** [ou stéaro-*m*-xylone]. Préparat. Propr. Oxime et sa transformation en stéaro-*m*-xylide, 18, 349.

***p*-XYLYLHEPTADÉCYLÉTONE** [ou stéaro-*p*-xylone]. Prépar. Propr. Oxime, 18, 349.

Y

YTTRIA. Sur les terres du groupe de l'yttria contenues dans les sables monazités (*Schützenberger* et *Boudouard*), 17, 158, 461; (*Urbain* et *Budischovsky*), 17, 724; (*Drossbach*), 18, 327.

Z

ZÉONIQUE. (Acide). Extract. Propr. Dérivé acétylé, 18, 1020.

ZINC. Dosage volumétrique (*Lescreu* et *Lemaire*), 17, 41; modification du procédé volumétrique de *Demetz*, 17, 45. — Poids atomique d zinc, 18, 432. — La poudre d zinc comme agent d'oxydation : présence d'acide acétique cristallisable, 18, 977. — Le point de solidification des alliages du zinc, 18, 982. — Conditions d'attaque du zinc par les acides étendus, 18, 982. — Dosage volumétrique du zinc (*Belard*), 18, 1058. — Dosage du zinc à l'état d'oxyde, 18, 1301.

— (**BROMURE DE**). Préparation à l'état de pureté, analyse, 18, 433.

— (**CARBONATE DE**). Sur la composition du carbonate de zinc obtenue par précipitation (*Kraut*), 18, 32. — (**FERRICYANURE DE**). Composition, 18, 1196.

— (**FERROCYANURE DE**). Préparation et composition; sel double de zinc et de potassium, 18, 670.

ZINC-ÉTHYLE. Action sur le chlorure d'iodure de phényle, 18, 960. — Mode de préparation (*Lachmann*), 18, 1039.

ZIRCONIUM (OXALATES DE). Sel acide et sels basiques, oxalates doubles de Na et de Zr, de K et de Zr, d'Am et de Zr, 18, 671.

ERRATA

(2^e série, tome 23 : 1875)

Page 175, ligne 12 en montant. — *Au lieu de* : monazite de cérium phosphaté, *lire* : monazite ou cérium phosphaté.

— ligne 4 en montant. — *Au lieu de* : reproduction, *lire* : reproduction.

Page 177, ligne 9 en montant. — *Au lieu de* : précédemment, *lire* : précédemment.

Page 178, ligne 19. — Échanger les mots *trouvé* et *calculé*.

(Tome 14)

Page 553, ligne 6. — *Au lieu de* : HURRAY, *lire* : MURRAY.

Page 855, avant-dernière ligne. — *Au lieu de* : Ba, *lire* : Ba².

(Tome 15)

Page 593, ligne 13. — *Au lieu de* : 12.52, *lire* : 12.32.

(Tome 17)

Page 254, ligne 5. — *Au lieu de* : très haute, *lire* : très basse.

Page 262, ligne 15. — *Au lieu de* : C²Cl, *lire* : C²Ce.

Page 323, lignes 18, 15 et 12 en montant. — *Au lieu de* : gaglussite, *lire* : gaylussite.

Page 324, lignes 17 et 19. — *Au lieu de* : gaglussite, *lire* : gaylussite.

Page 325, ligne 2. — *Au lieu de* : 2,7 S', *lire* : 2,7 S.

Page 385, ligne 4 en montant. — *Au lieu de* : siences, *lire* : sciences.

Page 779, tableau de longueurs d'onde du sodium. — *Au lieu de* : * 457.2, *lire* : * 475.2.

(Tome 18)

Page 319, ligne 23. — *Au lieu de* : dès, *lire* : dans.

Page 329, ligne 9. — *Au lieu de* : teintures arsenicales, *lire* : tentures revêtues de couleurs arsenicales.

— ligne 12 en montant. — *Au lieu de* : Böyer, *lire* : Baeyer.

Page 340, ligne 12. — *Au lieu de* : FREIHERR von HIRSCH, *lire* : baron von HIRSCH.

Page 532, ligne 2. — *Au lieu de* : carbone, *lire* : carbure.

Page 540, ligne 8 en montant. — *Au lieu de* : monozite, *lire* : monazite.

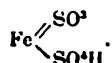
Page 611, ligne 29. — *Au lieu de* : adiabadiques, *lire* : adiabatiques.

— ligne 34. — *Au lieu de* : dilation, *lire* : dilatation.

Page 661, ligne 18. — *Au lieu de* : Yungfleisch, *lire* : Jungfleisch.

Page 702, ligne 5. — *Au lieu de* : DRUCE LANDER, *lire* : T.-S. MURRAY.

Page 827, dernière ligne. — Écrire ainsi le troisième groupe de la formule :

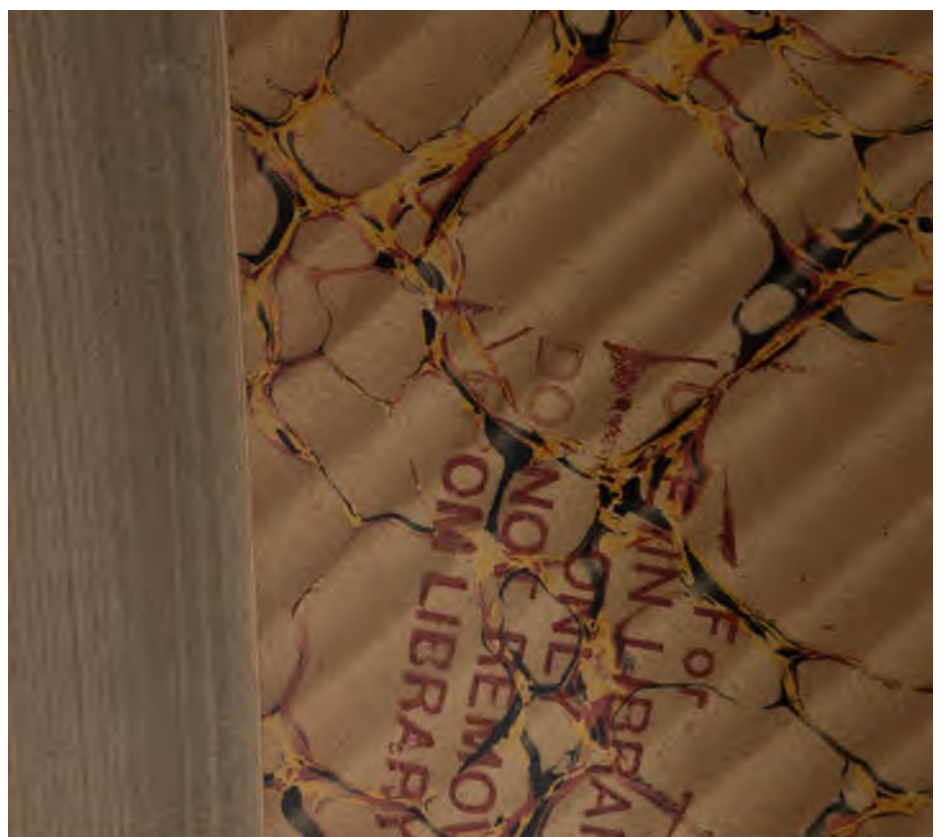


Page 117, ligne 4. — *Au lieu de : Tscherniak's, lire : Tsch*
Page 118, ligne 23. — *Au lieu de : Pyrargirite, lire : Pyrar*
Page 119, ligne 20. — *Au lieu de : Sabanégeff, lire : Sabar*
Page 120, ligne 24. — *Au lieu de : Jorgansen, lire : Jörge*

Le Gérant







CHEMISTRY

Swain Library of Chemistry
and Chemical Engineering

X

